

В. С. БАКШУТОВ

МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ

ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ
СКВАЖИН
В СЛОЖНЫХ
УСЛОВИЯХ



В. С. БАКШУТОВ

МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ

ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ
СКВАЖИН
В СЛОЖНЫХ
УСЛОВИЯХ



МОСКВА „НЕДРА” 1986

Бакшутев В. С. Минерализованные тампонажные растворы для цементирования скважин в сложных условиях. М.: Недра, 1986.—272 с.

Изложены результаты промышленного применения новых видов тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных геолого-технических условиях. Рассмотрены особенности состава, структуры и свойств минералов тампонажных цементов, устойчивых в условиях глубоких скважин. Показан механизм формирования кристаллической структуры цементного камня и его регулирования. Приведены примеры расчетов технико-экономической эффективности промышленного внедрения новых видов специальных тампонажных растворов, обеспечивающих высокое качество цементирования и защиту окружающей среды при бурении скважин в сложных условиях.

Для инженерно-технических работников предприятий и организаций нефтяной и газовой промышленности.

Табл. 79, ил. 24, список лит.— 39 назв.

Рецензент: *Ю. Г. Апанович*, канд. техн. наук (Министерство нефтяной промышленности)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время предусмотрено значительное увеличение объемов и ускорение работ по разведке и освоению залежей нефти и газа на новых месторождениях, в частности в подсолевых отложениях Прикаспийского региона и в северных районах страны.

Бурение скважин на подсолевые отложения осложняется из-за растворения солей и разрушения терригенной части разреза; характер этих процессов во многом зависит от вида используемого бурового раствора.

Применяемые в начале 60-х гг. для проводки скважин в условиях солевого тектогенеза нефтеэмульсионные глинистые растворы, насыщенные NaCl , обеспечивали нормальное бурение только в однородной толще галита, а при наличии пропластков высокорастворимых магнезиальных и заглинизованных солей возникали значительные осложнения.

Для устранения этого в буровые растворы стали добавлять соли магния — карналлит или бишофит. Так возникли калийно-магниево-буровые растворы, дальнейшее совершенствование которых привело к созданию новых, солеустойчивых высокоминерализованных буровых растворов с конденсированной твердой фазой на основе гидрогелей магния. Они разработаны на кафедре бурения МИНХиГП им. И. М. Губкина, их применение позволило осуществить массовую проводку скважин в хемогенно-терригенных отложениях (ХТО) Прикаспийского региона.

Перед буровиками стояла также проблема качественного цементирования скважин в этих условиях; обычные тампонажные растворы, получаемые затворением тампонажного портландцемента пресной водой, были несовместимы с вышеуказанными высокоминерализованными буровыми растворами, особенно на основе солей Mg .

При непосредственном контакте тампонажного раствора с солями, слагающими стенки скважины, изменялись все его технологические свойства; например, время загустевания раствора в контакте с MgCl_2 уменьшалось с 2—3 ч до нескольких минут, — что на практике приводило к увеличению продажного давления и гидроразрыву пластов, недоподъему раствора и, как следствие, к смятию обсадных колонн.

Кроме того, в условиях длительного контакта с солевыми средами тампонажный раствор и цементный камень разрушались в результате интенсивно идущей химической коррозии, что вело к увеличению проницаемости крепи скважины, межпластовым перетокам и затрубным водогазонефтепроявлениям.

Таким образом, существующие тампонажные растворы не обеспечивали выполнения известных требований к качеству цемента-

рования и к качеству разобшающей среды. Были необходимы новые, солестойкие тампонажные растворы.

Попытки решить эту проблему простым затворением тампонажных портланд- и шлакопортландцементов растворами солей успеха не имели, так как обычно не учитывали комплекса особенностей цементирования скважин в солевых отложениях и не позволяли получить для этих условий тампонажный раствор, обеспечивающий в течение длительного времени сохранение хемогенно-терригенных пород, слагающих стенки скважины, в устойчивом состоянии; обладающий стабильными и регулируемыми в широких пределах технологическими свойствами (в частности, большим расширением) на всех стадиях его существования; позволяющий получить малопроницаемый в течение длительного времени и при изменении температуры цементный камень, состоящий из долговечных в условиях солевой коррозии (особенно коррозии солями Mg) минералов.

Серьезные трудности в креплении скважин возникли и в начале 70-х гг., когда началось массовое бурение скважин в северных районах страны в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП). Твердение обычных тампонажных растворов при температуре ниже 0 °C прекращалось, так как прекращалась гидратация цементных минералов и цементный камень не образовывался; кроме того, цементный раствор замерзал еще до того, как он успевал заполнить затрубное пространство и схватиться.

Отсюда возникли две основные проблемы — интенсификация твердения тампонажных растворов при отрицательных температурах и получение незамерзающих тампонажных растворов. Для решения этих проблем буровики стали затворять тампонажные цементы растворами солей, а это вызвало те же трудности в управлении свойствами тампонажных систем, что и при бурении в солях, о которых говорилось выше.

Для цементирования скважин в ММП были необходимы тампонажные растворы, которые обеспечивали бы (как и в солях) сохранение стенок скважины, сложенных ММП, в устойчивом состоянии; растворы со стабильными и регулируемыми технологическими свойствами: нормальной прокачиваемостью и загустеванием, низким по величине и быстрым тепловыделением, не замерзающие и нормально твердеющие при температуре до -10 °C, с пониженной теплопроводностью для предотвращения возможного растепления ММП; растворы, образующие долговечный и малопроницаемый в течение длительного времени и в условиях многократного замораживания-оттаивания цементный камень, обеспечивающий герметичность крепи скважины.

Таковы были основные проблемы цементирования скважин в условиях солевой агрессии и ММП.

Практика показывает, что большинство этих проблем может быть снято при использовании специальных тампонажных растворов с необходимыми свойствами, разработанных с учетом конкретных условий цементирования.

Опыт бурения в ММП и солевых отложениях говорит о том, что можно значительно повысить качество цементирования скважин, затворяя тампонажный цемент водными растворами минеральных солей. Применение минерализованных тампонажных растворов — в настоящее время наиболее простой и эффективный способ обеспечения качественного цементирования скважин и разобщения пластов в сложных условиях ММП и солевых отложений.

Таким образом, минерализация тампонажных растворов имеет реальное практическое значение. Однако большинство известных работ этого направления носит эмпирический характер. Вопросы теории, механизма и регулирования процессов длительного твердения тампонажных цементов и составляющих их минералов в контакте с сильноминерализованными средами в условиях, максимально приближенных к условиям реальных ММП и хемогенно-терригенных отложений, мало изучены.

Цель, поставленная автором работы, заключалась в совершенствовании технологии проектирования и изготовления эффективных и экономичных составов минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в интервалах залегания многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений. Это потребовало постановки и решения следующих задач.

1. В результате обобщения отечественных и зарубежных материалов и результатов собственных исследований и наблюдений наметить пути совершенствования составов минерализованных тампонажных растворов, технологии их промышленного приготовления и применения для цементирования скважин в сложных условиях многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений.

2. Выявить и изучить закономерности формирования прочностной кристаллизационной структуры и технологических свойств минерализованных тампонажных растворов и камня на их основе с целью нахождения способов их направленного регулирования.

3. Установить основные факторы, влияющие на свойства тампонажных цементов и составляющих их минералов, затворяемых и твердеющих в среде высокой минерализации; найти пути повышения устойчивости и долговечности структуры минерализованного цементного камня при низких положительных и отрицательных температурах, при высоких температурах и солевой агрессии.

4. Изучить возможность использования принципов кристаллохимического регулирования процессов твердения для управления формированием основных технологических свойств минерализованных тампонажных растворов и камня на их основе.

5. На примере создания и промышленного внедрения новых тампонажных материалов показать практическую применимость развиваемых научных представлений к проектированию реальных эффективных составов минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных условиях многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений.

Основным результатом проведенных автором и представленных в книге исследований следует считать установление закономерностей протекания процессов твердения тампонажных цементов и составляющих их минералов в специфических условиях многолетнемерзлых пород и контакта с солевыми средами и разработку научных предпосылок для направленного кристаллохимического регулирования в этих условиях основных технологических свойств тампонажных растворов и формирующегося на их основе цементного камня. Дальнейшее обобщение полученных результатов привело к совершенствованию технологии проектирования и созданию эффективных и экономичных минерализованных тампонажных растворов для цементирования нефтяных и газовых скважин в сложных условиях.

Технико-экономический эффект от внедрения разработанных технологии и составов минерализованных тампонажных растворов обусловлен: при цементировании скважин в ММП — снятием осложнений, возникающих при замерзании цементного раствора в затрубном пространстве и растеплении ММП при последующем бурении, сокращением сроков ОЗЦ, возможностью использования малоактивных «лежалых» цементов, улучшением качества цементирования благодаря хорошему сцеплению цементного камня с ММП и трубами, высокой прочности камня в условиях контакта с ММП, отсутствием коррозии труб и оборудования; при цементировании скважин в хемогенно-терригенных отложениях — предотвращением газопроявлений (увеличением дебита скважины), экономией цемента при замене его промышленными отходами и минеральными добавками, исключением смятия колонн, сокращением числа недоброкачественных цементировок, снижением стоимости цементировочных работ и другими факторами.

Книга представляет собой существенное обобщение в области физикохимии и технологии тампонажных растворов для цементирования скважин в условиях многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений. Внедрение результатов исследований с высокой технико-экономической эффективностью позволило решить ряд имеющих важное народнохозяйственное значение задач по повышению качества цементирования, надежности и долговечности нефтяных и газовых скважин в сложных условиях.

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН И РАЗОБЩЕНИЯ ПЛАСТОВ В СЛОЖНЫХ УСЛОВИЯХ

МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫЕ ПОРОДЫ

Многолетнемерзлые породы располагаются в основном в полярных и приполярных областях и занимают около 25 % суши земного шара. В СССР эти породы занимают площадь 10,5 млн. км², или около 48 % территории страны; свыше 9 млн. км² ММП в СССР находится на севере азиатской части страны (в Западной и Восточной Сибири и Якутии). Карты обзорного районирования ММП дают представление о зонально-региональном их распространении на территории СССР, однако детальная разработка глубинных геокриологических разрезов для многих районов буровых работ пока отсутствует. Мощность ММП достигает 1700 м, температура — 10 °С.

С точки зрения крепления скважин следует различать эпигенетические ММП (где промерзание горных пород произошло после их образования); в их состав обычно входят хорошо связанные, прочные породы (известняки, песчаники), оттаивание которых не приводит к их разрушению, так как цементирующим веществом в них является сама порода. Другой тип — сингенетические ММП (их образование шло одновременно с осадконакоплением); в их состав обычно входят несвязанные, непрочные породы (пески, галечники), оттаивание которых ведет к их разрушению, так как цементирующим веществом в них является лед. Строительство и эксплуатация скважин в ММП имеют свою специфику; очень часто они сопровождаются различными осложнениями. По мнению специалистов-буровиков [23], эти осложнения и аварии (иногда значительные) предопределяются: стандартным подходом к разработке технологии бурения и особенно крепления скважин в криолитозоне; выбором конструкции скважин и конструкционных материалов (в том числе тампонажных растворов) без учета специфических требований, предъявляемых к инженерным сооружениям в условиях ММП; недостаточностью серийного оборудования для обеспечения тепловой защиты скважин в ММП.

Специфические особенности крепления скважин в многолетнемерзлых породах

Наличие в разрезе скважины ММП приводит к значительным трудностям при креплении, так как обычные тампонажные растворы на водной основе при температуре ниже нуля практически не твердеют, а замерзают; высокая и длительная экзотермия реакций

гидратации и низкая теплоизолирующая способность цементного камня приводят к растеплению ММП. Некачественное цементование по этим причинам, а также вследствие поглощений цементного раствора, наличия каверн, невытесненного бурового раствора и т. п. приводит к таким тяжелым осложнениям, как нефтегазопоявления и перетоки через заколонное пространство, приустьевые провалы пород и грифообразование, смятие обсадных колонн и т. д. Анализ имеющихся литературных данных [1, 2, 23, 37 и др.] позволяет классифицировать следующие особенности крепления скважин и разобщения пластов в ММП.

1. Структурная и температурная неоднородность ММП в разрезе скважины; сочетание мощных пластов ММП (до 500—1500 м) с пропластками и линзами ММП и терригенными породами, сцементированными льдом; склонность сингенетических ММП и терригенных пород, сцементированных льдом, при их растеплении к обвалам, проседанию, осыпям, кавернообразованию, поглощениям раствора и т. д.

2. Растворение ММП в воде и жидкой фазе буровых растворов происходит самостоятельно или в процессе их растепления; оно увеличивается с повышением температуры и времени контакта ММП с раствором, в одинаковых условиях минимально для растворов на углеводородной основе и щелочных сред, максимально для солевых сред (в 40 раз выше, чем для щелочей). Это приводит к образованию каверн, недоподъему цементного раствора, межпластовым перетокам, потере устойчивости колонны (изгиб, примерзание труб к стенкам скважины, обрыв). Для предотвращения растворения ММП цемент следует затворять охлажденной до температуры ММП жидкостью, не оказывающей отрицательного влияния на процесс его твердения, не замерзающей при отрицательных температурах ММП и минимально растворяющей лед в ММП, например щелочными растворами. Кроме того, для уменьшения времени контакта с ММП тампонажный раствор должен быть быстротвердеющим. Естественно, что жидкость затворения должна обладать также минимальной корродирующей способностью по отношению как к самому цементному камню, так и к металлу обсадных труб.

3. Пластическая деформация ММП наблюдается при повышенных температуре и горном давлении и при замораживании-оттаивании; существует классификация ММП на твердомерзлые (низкотемпературные, несжимаемые) и пластично-мерзлые (высокотемпературные, малосжимаемые в мерзлом состоянии, содержащие много незамерзшей воды). При растеплении ММП резко меняют свои свойства: сингенетические ММП приобретают текучую консистенцию и полностью теряют несущую способность, что ведет к сужению ствола скважины и смятию колонны. Для предотвращения смятия обсадных труб следует увеличить их несущую способность, т. е. необходимо повысить модуль упругости цементного камня [19].

4. Необходимость повышения теплоизолирующих свойств цементного камня. Анализ осложнений при бурении скважин в ММП [37] позволяет сделать вывод, что причина большинства из них — растепление ММП в приствольной зоне, для предотвращения которого применяют различные способы теплозащиты. Поэтому независимо от конструкции скважины, способа бурения, вида и температуры бурового раствора и т. п. тампонажный раствор и камень на его основе также должны обладать высокими и стабильными теплозащитными свойствами для предотвращения растепления ММП как при последующем бурении скважины, так и, главное, при ее многолетней эксплуатации, когда низкий коэффициент теплопроводности цементного камня (в 8—10 раз ниже обычного) предотвращает также гидратообразование на стенках труб в зоне ММП и снижение дебита скважины.

5. Повышенные требования к прочностным и деформационным свойствам цементного камня, его долговечности и морозостойкости:

к прочности камня на сжатие и растяжение: наличие в затрубном пространстве цементного камня с прочностью на сжатие $\sigma_{сж} \geq 1,2$ МПа или не ниже прочности на разрыв $\sigma_{раз}$ ММП позволяет увеличить сминающее давление на 25—40 % (независимо от причины смятия — пластическая деформация пород или обратное промерзание);

к модулю упругости: $E_{ММП}$ при -5°C составляет $(2 \div 6) \times 10^4$ МПа; $E_{голл} \approx 4 \cdot 10^4$ МПа $E_{ММП}$ [2]. Увеличение E цементного камня с $(0,2 \div 0,9) \cdot 10^4$ до $\sim 4 \cdot 10^4$ МПа приводит к росту несущей способности обсадных труб. При креплении скважин в ММП в верхней части скважины обычно применяются трубы большого диаметра из низкопрочных сталей, для которых это особенно важно. При $E_{ц.к} < 4 \cdot 10^4$ МПа нужно увеличить его толщину;

указанные прочностные и деформационные характеристики цементного камня должны быть длительное время стабильными в условиях многократного попеременного замораживания-оттаивания, т. е. камень должен быть долговечен.

6. Необходимость создания плотного (прочного и непроницаемого) контакта между цементным камнем, ММП и колонной. Для этого цементный раствор не должен растворять ММП; кроме того, он не должен растеплять ММП в период ОЗЦ, т. е. должен иметь низкую теплопроводность, минимальное тепловыделение (причем в оптимальные сроки — 1—3 ч с момента затворения), быть пластично-тисотропным (способным к оседанию при частичном растеплении ММП в период ОЗЦ и к последующему твердению), быть расширяющимся в период до 12 ч с момента затворения и обладать хорошей адгезией с ММП и металлом обсадных труб (прочность сцепления с ММП должна быть не менее 1,5 МПа).

7. Необходимость применения облегченных тампонажных растворов вызвана как часто возникающими поглощениями тампонажных растворов в зоне ММП, так и необходимостью применять тампонажные растворы с высокими теплозащитными свойствами

(в качестве теплоизоляторов применяют обычно перлит, вермикулит, керамзит, торф и другие добавки низкой плотности); в ряде случаев необходимо использовать тампонажные растворы плотности 1300 кг/м³ и ниже, т. е. супероблегченные [23].

Таким образом, для успешного крепления скважин и разобщения пластов в ММП необходимо обязательно учитывать их специфику. Возникающие при этом значительные осложнения могут быть во многом предупреждены применением специальных тампонажных растворов, не замерзающих до -10°C и быстро твердеющих при этих температурах, морозостойких, расширяющихся ($\geq 5\%$) как нормальной, так и низкой плотности с улучшенными прочностными ($\sigma_{\text{сж}} > 1,2 \text{ МПа}$) и деформационными ($E \sim 4 \times 10^4 \text{ МПа}$) свойствами, низкой водо- и газопроницаемостью, высокой и стабильной теплоизолирующей способностью (в 8–10 выше обычного), затворенных минерализованными средами преимущественно щелочного типа, минимально растворяющих ММП; они должны нормально твердеть при температурах ММП в скважине и образовывать плотный контакт между колонной и ММП.

Применяемые в настоящее время для цементирования скважин в ММП тампонажные растворы на основе обычного тампонажного цемента и водных солевых растворов, как показывает практика, в ряде случаев недостаточно эффективны.

ХЕМОГЕННО-ТЕРРИГЕННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Объем глубокого бурения в стране растет и составляет сейчас более 15 % от общего объема бурения, при этом значительная часть глубоких скважин (около 30 %) проводится через хемогенно-терригенные отложения. Мощные соленосные отложения, перспективные с точки зрения нефтегазоносности, встречаются в разных районах Советского Союза — в Западном Казахстане (Прикаспий), на территории Украины, Белоруссии, в Волго-Уральской области, в Нижнем Поволжье, на юго-западе Узбекистана, в Восточной Туркмении, в Западной и Восточной Сибири, Якутии и других районах. Соленосные отложения расположены на глубинах от 1000 до 5000 м и достигают мощности до нескольких тысяч метров; так, в прибортовых зонах Прикаспийской низменности вскрыты соленосные отложения мощностью до 4000 м (табл. 1.1).

Как видно из табл. 1.1, наиболее часто встречающиеся в разрезах минеральные соли — хлориды и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов — галит (NaCl), ангидрит (CaSO_4), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сильвин (KCl), бишофит ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), кизерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), эпсомит ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), каинит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), тенардит (Na_2SO_4), тахгидрит ($2\text{MgCl}_2 \times \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и др. При вскрытии продуктивных горизонтов с цементным кольцом контактируют также пластовые воды на основе указанных солей различного состава высокой степени минерализации.

Хемотрогенно-терригенные породы в разрезе скважины различаются по составу, физико-механическим свойствам, степени насыщенности, виду и концентрации насыщающей жидкости, коэффициенту аномальности пластовых давлений, степени монолитности и др. Общими для них являются неустойчивость и несвязанность: они легко осыпаются, обваливаются, выпучиваются, пластически деформируются (особенно при повышенных температурах и давлениях). Для предотвращения нарушения устойчивости стенок скважины в солевых отложениях ствол ее необходимо хорошо закрепить; крепление скважин и разобщение пластов в солях имеют свои особенности.

Специфические особенности крепления скважин в хемотрогенно-терригенных отложениях

Наличие в разрезе солевых отложений, как правило, создает значительные осложнения при креплении скважин, так как соли легко растворяются водной средой обычного цементного раствора: увеличивается диаметр скважины, появляются зазоры между стенкой скважины и цементным кольцом; возникает опасность течения солей; закачиваемый в кольцевое пространство цементный раствор быстро загустевает, что приводит к повышению рабочего давления на цементировочной головке и не дает закончить цементирование; цементное кольцо в солевых интервалах часто оказывается не сплошным, а состоящим из отдельных звеньев, разделенных пластовой водой. Коррозионное разрушение цементного камня вследствие агрессивного воздействия солей приводит к перетокам пластовых вод и быстрому обводнению скважины, смятию обсадных или эксплуатационных колонн, коррозии металла колонн и другого оборудования скважин.

При повышенных температурах и давлениях агрессивное действие солей обычно усиливается. Это вызвано тем, что растворимость большинства солей при повышении температуры увеличивается — бишофит, например, при 100 °C на 30 % более растворим, чем при 20 °C. Так как ряд солей (например, карналлит и бишофит) имеет низкую температуру плавления — порядка 120—160 °C, то повышение температуры приводит к снижению предела текучести и, как следствие, к деформационным процессам, часто необратимым. Анализ имеющихся литературных данных [3, 4, 9, 17, 25, 27, 30] позволяет классифицировать следующие особенности крепления скважин и разобщения пластов в хемотрогенно-терригенных отложениях.

1. Особенности геологического строения: неоднородность пород разреза скважины, чередование слабых солей с плотными породами, большие (до 85°) углы напластования на границе соль—терриген, частое чередование соляных пластов с терригенными породами, сцементированными солью; большая мощность солевых пород (до 4000 м); склонность пропластков терригенных пород с большими углами напластования к осыпям, обвалам и т. д. ведет

Характеристика хемогенно-терригенных отложений СССР

Район	Химико-минералогический состав	Глубина, м, место залегания	Мощность, м	Структура	Температура, давление в пласте	Специфические особенности
Западный Казахстан (Прикаспийская впадина)	NaCl, CaSO ₄ , CaCO ₃ , KCl, NaCl, MgCl ₂	Соляные купола, антиклинали, соляные штоки	<4000	Прослойки с терригенными породами; линзы калийных солей с большой растворимостью	≤150 °С, ≤20 МПа	Мощные терригенные включения; большие углы падения пород, осыпи и обвалы. Глины высокой текучести, пласты с АВПД в солях и подсолевых толщах
Три характерных слоя:						
сульфатно-терригенный	NaCl (95—99 %), ангидрит, Mg (до 1 %), Ca (в CaCO ₃ и CaCO ₃ ·MgCO ₃)	Верхние слои (переход от надсолевых пород)	30—700	Переслаивание солей с аргиллитом и песчаником, галит-ангидрит-карбонаты	—	—
галогенная толща	NaCl, CaSO ₄ , KCl, KCl×MgCl ₂ ·6H ₂ O; NaCl (30—80 %), KCl (18—55 %), MgCl ₂ (0,1—5,5 %), CaSO ₄ (≤15,5 %)	Основной слой соленосных отложений	<2900	Верх — калийные соли, переслаивающиеся с NaCl; низ — NaCl, ангидрит-терригенные породы	—	—
терригенно-сульфатный	Глины, засоленные CaSO ₄	На подсолевых породах	<150	Прослойки CaSO ₄ в глинах	—	—

Поволжье Борт Прикаспийской впадины (Саратовская область)	NaCl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \times \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{1,7}$, $\text{KCl} \times \times \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4	10—800	<4000	В толще соли — включения пелитовых пород, битума газа, рапы	—	Соли Mg (бишофит, карналлит) сильно растворимы в воде и в насыщенном растворе NaCl; сильно гигроскопичны
Борт Прикаспийской впадины (Волгоградская область)	<1100 м — калийно-магниевые соли с 90 % бишофита (>300 г/л) >1500 м — NaCl , MgCl_2 , CaSO_4	1000—2400, перекристаллизованные соли и рапа	500—1500 <50 <200	Бишофит, карналлит, сильвинит, галит, галопелит Галит, карналлит, ангидрит	140 °C, 18 МПа	В солях прослойки галопелита (галит, соли Mg, карбонат, песок, полевые шпаты, глины с размером частиц 5—20 мкм), низкая прочность, высокая пластичность Рапа (в линзах) плотностью до 1300 кг/м ³
Украина Восточная часть	NaCl , CaSO_4 , MgCl_2	Пермь 1500—2500 Девон 1500—3000 4200—5000	500—3500	100—150 м NaCl 300—900 м CaSO_4 +глины 500—1000 м $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ (слои по 15—20 м)	—	—

Район	Химико-минералогический состав	Глубина, м, место залегания	Мощность, м	Структура	Температура, давление в пласте	Специфические особенности
Днепровско-Донецкая впадина	NaCl, (<98 %), CaSO ₄ , MgCl ₂ (<95 %), засоленные глины, MgCl ₂	Пермь до 2500 Девон до 4800	100—3500	Переслаивающиеся NaCl и ангидрит с включениями магнезиальных солей и глин	—	В солях газовые горизонты с АВПД; бишофит в пластах до 20 м и в линзах; соли Mg, особенно на глубине 2400—3000 м, обладают очень высокими растворимостью, пластичностью и текучестью
Западная часть	CaSO ₄ , NaCl, калийно-магнєвые соли	Миоцен — от поверхности до 4200	1800—3000	Глины, песчаники, алевролиты с прослойками гипса, галита, K- и K-Mg солей	—	—
Закарпатье, Предкарпатье	CaSO ₄ , NaCl, K- и K-Mg соли	—	300—600	Пласты перекристаллизованных солей с прослойками аргиллитов и песчаников	150—170 °C, ≤20 МПа	Есть зоны поглощения, породы сильно засолены; размокание, осыпи, обвалы
Белоруссия Два характерных слоя: верхний	(Na-K-Mg)-Cl, CaCO ₃	20—1800	20—3300	Переслаивание солей с карбонатно-глинистыми породами	—	Бурение сопровождается осыпями, обвалами и прихватами

нижний	NaCl, K-Mg соли, CaSO ₄	1600—3800	80—1200	Переслаивание NaCl с K-Mg-солями, CaSO ₄ , CaCO ₃ и мергелями	95—110 °C	Часто встречаются засоленные глины мощностью до 50 м с большой текучестью
Туркмения Восточная часть	NaCl, CaSO ₄	—	120—900	Переслаивание NaCl с ангидритом	—	—
Аму-Дарьинский район	NaCl	1400—1950	200—500 30—80	Чередование NaCl и CaSO ₄	≤ 110 °C	Линзы рапы с MgCl ₂ и CaCl ₂ , концентрация 450—600 г/л
Мургабская впадина	>50 % — CaSO ₄ , NaCl	3000—3200	<200	Переслаивание NaCl и CaSO ₄ с доломитом известковыми и песчано-глинистыми породами	≤ 160 °C	—
Узбекистан	NaCl, CaSO ₄ , CaCl ₂	1000—3000	300—900	Переслаивание галита с гипсом и CaCl ₂	120 °C, 60 МПа	Продуктивные горизонты с АВПД в подсолевой толще
Восточная Сибирь	NaCl, K-Mg соли, гипсоангидритовые породы	Нижний кембрий 500—2500	≤ 2000	Сочетание солей с плотными доломитом известковыми и песчано-глинистыми породами	30 МПа	АВПД, проявления, поглощения раствора в верхней части разреза

к поглощениям, кавернообразованию, потере циркуляции, изгибу колонны и пр.; наличие в терригенных породах агрессивных солевых сред, а в толще солевых пород — магниевых солей с высокой растворимостью.

2. Растворение солей в воде и жидкой фазе буровых растворов возрастает с повышением температуры и давления. Количество соли в растворе пропорционально времени контакта с ним соли; растворимость солевых пород минимальна при полном насыщении (для данных температур) жидкой фазы растворов теми же солями. Растворение солей ведет к образованию каверн радиусом до 3—4 м и более, недоподъему цементного раствора, потере устойчивости колонны, ее изгибу или обрыву. Для предотвращения растворения солей тампонажный раствор затворяют водными растворами тех же солей. Моделирование условий реальных скважин, где цементный камень находится в постоянном контакте с обладающими неограниченной реакционной емкостью твердой солевой породой или ее насыщенным раствором, требует применения для затворения цемента насыщенных или близких к насыщению концентрированных растворов солей.

3. Пластическая деформация солей под воздействием высоких забойных температур и горного давления вследствие контрактонного снижения противодействия тампонажного раствора на стенки скважины при затвердевании ведет к сужению ствола скважины и смятию колонн, увеличиваясь со временем. Для Mg и K-Mg пород характерно то, что с ростом температуры критическое давление деформации уменьшается. Чтобы предотвратить смятие колонн в солях, их несущая способность должна быть увеличена; для этого модуль упругости цементного камня должен быть достаточно высоким [3, 4].

4. Коррозионное воздействие солей на цементный камень и колонну обсадных труб (особенно опасно при его отсутствии или высокой проницаемости) ведет к разрыву обсадных колонн (глубина коррозии труб стали группы прочности D за 5—6 лет достигает $8\text{--}9 \cdot 10^3$ мкм; скорость коррозии на контакте обычный цемент—металл $3 \cdot 10^3$ мкм/год [3, 4, 21, 22]). Для предотвращения разрыва труб их несущая способность должна быть увеличена; водогазопроницаемость цементного камня должна быть минимальной, а его термосолейстойкость (долговечность) в солевых средах — достаточно высокой.

5. Повышенные требования к прочностным и деформационным свойствам цементного камня;

к прочности камня на сжатие и растяжение — смятие труб в солевых отложениях может быть предотвращено за счет заполнения затрубного пространства тампонажным материалом с высокими прочностными свойствами. Так, если смятие труб в солях без цемента в затрубном пространстве идет при коэффициенте запаса прочности $K=0,8\div 0,95$, то смятия зацементированных труб нет и при $K=0,5\div 0,8$. Фирма «Шелл» для незацементированных интервалов в солях применяет $K=1,0$, для зацементированных — 0,85.

По данным Л. Б. Измайлова, цементное кольцо позволяет увеличить сминающее давление на 25—40 % при условии, что $\sigma_{сж}$ цементного камня не меньше 1,2 МПа или не меньше σ растяжения породы; если $\sigma_{сж}$ меньше этих величин, то влияние цементного кольца незначительно;

к модулю упругости — увеличение модуля упругости цементной оболочки увеличивает несущую способность ее самой и обсадных труб, это особенно важно для труб большого диаметра и из низкопрочных сталей. Н. Х. Каримов по формулам Л. Б. Измайлова определил коэффициенты разгрузки обсадных колонн в солях в зависимости от модуля упругости цементного камня. Приняв модуль упругости солевой породы $E = 4 \cdot 10^4$ МПа (определялся экспериментально на образцах кернов с глубин 700—2300 м, изменяясь от 3 до $4 \cdot 10^4$), $E_{\text{труб}} = 2,1 \cdot 10^5$, $E_{\text{ц.к.}} = 0,2 \div 6,0 \cdot 10^4$ МПа (определялся экспериментально), Н. Х. Каримов установил, что увеличение $E_{\text{ц.к.}}$ до E солевой породы ($4 \cdot 10^4$) ведет к увеличению k разгрузки колонн и повышению несущей способности труб. При $E_{\text{ц.к.}} \leq 4 \cdot 10^4$ необходимо увеличивать толщину цементного кольца; при $E_{\text{ц.к.}} > 4 \cdot 10^4$ несущая способность труб не увеличивается.

6. Необходимость создания плотного (прочного и непроницаемого) контакта между цементным камнем и солевыми породами. Для этого также применяется затворение цемента растворами одноименных солей; кроме того, тампонажный раствор должен быть расширяющимся. Оптимальное засолонение раствора при плотности 1100—1180 кг/м³, по данным Н. Х. Каримова, составляет 30—35 %, расширение — более 5 % (соответствует давлению в контактной зоне 2,5—3,0 МПа, достаточному для обеспечения герметичности; прочность сцепления цементного кольца с породой при этом более 1,5 МПа).

7. Необходимость применения облегченных тампонажных растворов вызвана тем, что при мощности солевых отложений до 4 тыс. м подъем обычного раствора плотностью ~ 1800 —1900 кг/м³ на такую высоту из-за больших гидродинамических давлений ведет к гидроразрыву пластов; при высоте подъема более 800 м нужно применять облегченные растворы плотностью 1350—1650 кг/м³; в ряде случаев (интенсивные поглощения, АНПД) необходимо применять супероблегченные тампонажные растворы плотностью ниже 1350 кг/м³.

Таким образом, для успешного крепления скважин и разобщения пластов в хемогенно-терригенных отложениях необходимо обязательно учитывать их специфику. Возникающие при этом сложности могут быть во многом предупреждены в результате применения специальных тампонажных растворов — это должны быть термобаросолестойкие (до $t = 300$ °С, $p = 100$ МПа), расширяющиеся (≥ 5 %), как правило, пониженной (до 1350 кг/м³ и менее) плотности с улучшенными прочностными ($\sigma_{сж} > 1,2$ МПа) и деформационными ($E \approx 4 \cdot 10^4$ МПа) свойствами и низкой проницаемостью ($1 \cdot 10^{-13}$ м²), затворенные на растворе одноименных солей высокой степени минерализации (30—35 % при плотности

до 1180 кг/м³), минимально растворяющие солевые породы и нормально твердеющие при температурах и давлениях, имеющихся в скважине. Применяемые в настоящее время для цементирования скважин в хемогенно-терригенных отложениях тампонажные растворы на основе силикатного портландцемента при твердении в условиях постоянного контакта с солевыми средами при высоких температурах и давлениях, как показывает практика, в ряде случаев недостаточно эффективны.

Таким образом, установлено, что крепление скважин в ММП и в солях имеет свою специфику; при этом некоторые важнейшие факторы (например, требования к свойствам тампонажного раствора и камня на его основе) являются общими [37].

1. Особенности геологического строения (неоднородность пород разреза, чередование слабых пластов с плотными породами, чередование ММП или соли с терригенными породами, цементированными соответственно льдом или солью; большая мощность пластов; склонность к обвалам, осыпям, кавернообразованию, поглощениям раствора и т. д.).

2. Склонность к растеплению (ММП) и к растворению в воде и жидкой фазе буровых растворов (ММП, соли).

3. Склонность к пластической деформации.

4. Необходимость наличия прочного и непроницаемого контакта между цементным камнем и породой.

5. Необходимость применения облегченных и супероблегченных тампонажных растворов (в том числе в ММП — с высокой теплоизолирующей способностью).

6. Повышенные требования к прочностным и деформационным свойствам цементного камня.

Перечисленные технологические проблемы крепления скважин, общие для ММП и солей, определяют и ряд общих требований, предъявляемых к тампонажным растворам для цементирования скважин в этих условиях:

- 1) это должны быть минерализованные тампонажные растворы, т. е. затворение вяжущего для предотвращения растворения пород и сохранения их в устойчивом состоянии должно идти на концентрированном водном растворе одноименной соли (хемогенно-терригенные породы) или щелочи (ММП);

- 2) в процессе приготовления, закачки и времени ОЗЦ тампонажный раствор должен обладать нормальными и регулируемыми в широких пределах технологическими свойствами применительно к специфике конкретных условий цементирования (например, для ММП — быть незамерзающим до -10°C , быстротвердеющим, с низкой и быстрой экзотермией, с низкой теплопроводностью и т. п.);

- 3) для обеспечения создания плотного контакта между цементным раствором (каменем) и породой тампонажный раствор (камень) должен быть расширяющимся ($\geq 5\%$), проницаемость цементного камня в течение длительного времени и при изменении температуры должна быть не ниже проницаемости коллектора;

4) в случае необходимости (АНПД, поглощение и др.) плотность раствора могла быть понижена до 1300 кг/м^3 и ниже;

5) формирующийся в затрубном пространстве цементный камень должен обладать улучшенными прочностными и деформационными свойствами и высокой долговечностью;

6) в ряде случаев тампонажные растворы и камень на их основе должны обладать специфическими свойствами (для ММП — высокой теплоизолирующей способностью; морозостойкостью; для солей — термобаросолестойкостью и т. п.).

Таким образом, специфические особенности геологического строения, склонность к растворению солей, растеплению мерзлоты и разрушению терригенной части разреза, термическое и коррозионное воздействие и другие факторы предопределяют наличие ряда сложных технологических проблем цементирования скважин в условиях солевого тектогенеза и ММП. Большинство этих проблем может быть снято при использовании специальных тампонажных растворов с необходимыми свойствами — незамерзающих и быстротвердеющих (ММП), термосолестойких с большим расширением (ХТО), пониженной плотности (ММП, ХТО) и др.

Наиболее простой и эффективный способ обеспечения качественного цементирования скважин и разобщения пластов в сложных условиях ММП и ХТО — это, как показывает практика, использование минерализованных (с добавками минеральных солей и щелочей) тампонажных растворов, обладающих рядом специфических, необходимых для данных конкретных условий цементирования свойств.

Применяемые минерализованные тампонажные растворы должны обеспечивать в течение длительного времени устойчивость пород, слагающих стенки скважины, позволять регулировать свои технологические свойства в широких пределах и быть долговечными в агрессивных минерализованных средах. Этот вопрос изучен сравнительно мало, поэтому ряд сложных технологических задач цементирования скважин традиционными методами не решен.

Для решения проблем создания минерализованных тампонажных растворов, обеспечивающих надежное цементирование обсадных колонн в условиях солевой агрессии и ММП, целесообразно наряду с традиционными применять и специальные, в частности кристаллохимические, методы регулирования процессов твердения тампонажных растворов в минерализованных средах. Эти методы обеспечивают возможность управления важнейшими технологическими свойствами раствора на основных стадиях его существования — в процессе закачки и продавки, во время ОЗЦ и на стадии цементного камня — в расчете на весь период жизни скважины.

2. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Изучением процессов твердения вяжущих материалов и формирования прочностной структуры цементного камня занимались многие известные советские и зарубежные исследователи, однако многие вопросы вследствие сложности многоминеральной поликристаллической системы, какой является система твердеющего цемента, до сих пор однозначно не решены не только для минерализованных сред затворения, но и для воды. К таким еще сравнительно малоизученным вопросам следует отнести: получение и исследование монофаз и монокристаллов индивидуальных кристаллогидратов, возникающих в процессе твердения; установление их роли при формировании структуры цементного камня; непосредственное изучение процессов срастания кристаллогидратов при формировании прочностной структуры камня и некоторые другие.

Для их решения необходимо проведение дальнейших исследований с привлечением современных методов физико-химического анализа процессов, протекающих при формировании кристаллической структуры цементного камня, с целью нахождения путей их направленного регулирования и получения на основе вяжущих веществ материалов с заранее заданными свойствами. В частности, необходимы тампонажные материалы для длительной постоянной работы под большими нагрузками (на сжатие, растяжение, изгиб и пр.), при высоких и низких температурах и давлениях, в условиях воздействия агрессивных сред (солей, щелочей, газов) и т. д.

Работа по исследованию процессов, протекающих при формировании кристаллической структуры минерализованных тампонажных растворов и цементного камня, и нахождению путей кристаллохимического регулирования этих процессов для получения оптимально прочной и долговечной структуры цементного камня в условиях быстрого ее формирования выполнялась в следующих направлениях:

1. Синтез и исследование индивидуальных кристаллогидратных фаз, принимающих участие в процессах формирования кристаллической структуры цементного камня.

2. Исследование кристаллов и сростков гидратных новообразований, возникающих в процессе формирования прочностной структуры цементного камня.

3. Регулирование процессов кристаллизационного структурообразования в твердеющих системах.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРАТНЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ В МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

Кристаллизация гидратов при твердении цемента как в воде, так и в минерализованных средах в нерегулируемых условиях приводит к тому, что образуется ряд твердых растворов новообразований (в системах $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ одновременно могут кристаллизоваться до 50 соединений самого различного состава, структуры и свойств), которые из-за их кристаллохимического подобия невозможно однозначно идентифицировать и выделить для изучения их индивидуальных технологических свойств и областей стабильного существования; без этого ставить вопрос о направленном синтезе цементного камня с заданными свойствами бесполезно. Поэтому на первом этапе работы была поставлена проблема синтеза гидратных фаз (в том числе монокристаллов с постоянными составом, структурой и свойствами), составляющих камень тампонажных цементов в различных условиях.

Для получения индивидуальных кристаллогидратов применялся метод гидротермального синтеза с использованием транспортных химических реакций кристаллизации в гидротермальных растворах [13, 42]. Сущность гидротермального синтеза заключается в растворении исходных безводных компонентов шихты и транспортном переносе компонентов насыщенного раствора в более холодную верхнюю часть автоклава, где происходит выкристаллизование новой гидратной фазы из пересыщенного по отношению к ней раствора. Обедненный раствор вновь поступает в зону растворения, и цикл повторяется.

Основные факторы, определяющие фазовый состав и структуру возникающих кристаллогидратов, — концентрация в растворе ионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , вводящих в раствор $(\text{OH})^-$ -группы, определенная стехиометрия для основных компонентов шихты (твердой фазы) и растворителя (жидкой фазы) и перепад температур.

Гидротермальная кристаллизация при температурах до 200°C и давлении до 5 МПа осуществлялась в автоклавах конструкции ВНИИСТРОМа, кристаллизация в интервале температур $120\text{—}600^\circ\text{C}$ и давлении до 300 МПа — в специальных автоклавах конструкции СКБ ИКАН СССР, изготовленных из коррозионной стали 1Х18Н10Т с самоуплотняющимися затворами-обтюраторами типа конус по конусу (система Мори), изготовленными из жароупорной стали ЭИ-437-Б, а также в специальном экзоклаве конструкции А. А. Штернберга.

Давление в автоклаве определялось коэффициентом заполнения и температурой по $p\text{—}T$ диаграмме Кеннеди и непосредственно по показаниям манометра (экзоклав). В качестве исходных материалов использовались искусственно синтезированные минералы: C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_3A , C_4AF , а также механические смеси оксидов марки ч. д. а. CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 (в виде молотого кристаллического кварца или аморфной кремнекислоты), Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$

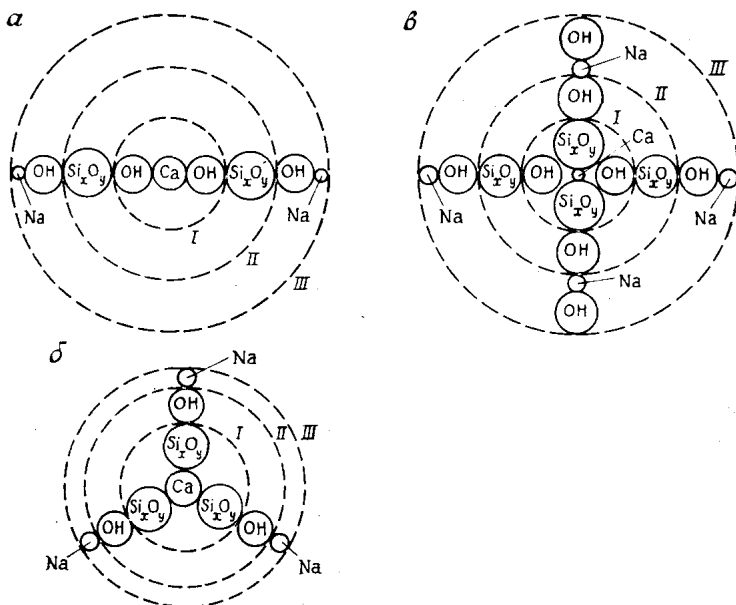


Рис. 2.1. «Транспортные» [Ca-Si]-Na комплексы, образованные на базе комплексов:

а — внешнесферного: *I* — ядро (центральный катион Ca^{2+} или группа $\text{Ca}-(\text{Ca}-\text{Na})$ катионов и координированные ими (OH) -группы, *II* — внешнесферный [Ca-Si] комплекс, *III* — «транспортный» [Ca-Si]-Na комплекс; *б* — внутрисферного: *I* — ядро, *II* — внутрисферный [Ca-Si] комплекс, *III* — «транспортный» [Ca-Si]-Na комплекс; *в* — смешанного [Ca-Na]: *I* — ядро, *II* — [Ca-Si] комплекс смешанного типа, *III* — «транспортный» [Ca-Si]-Na комплекс

и Fe_2O_3 в стехиометрических отношениях. Средой кристаллизации служила дистиллированная вода и водные растворы щелочей NaOH , KOH и LiOH ряда солей концентраций от 0,1 до 60 %.

Продукты синтеза исследовали методами оптической и электронной микроскопии, химического, дифференциально-термического, рентгеновского, электронографического и инфракрасно-спектрального анализов.

О механизме гидротермальной кристаллизации

Возникновение тех или иных гидратных новообразований в процессе гидратации цементных минералов протекает в две стадии: 1 — образование зародышей, которое возможно лишь после растворения исходной фазы (фаз) и при наличии в системе центров кристаллизации, определяющих структуру и тип возникающих новообразований; 2 — рост кристаллов до определенной для данных условий величины.

Известно, что соединения типа силикатов кальция очень плохо растворимы в воде — растворимость C_3S при 20 °C составляет

1,6, β -C₂S — 1,1 и C₃A — 5,3—7,1 ммоль/л. При повышении температуры растворимость их в воде возрастает незначительно, однако в сильноминерализованных средах при температурах до 600 °C и давлении до 120—300 МПа они могут быть полностью растворены и перекристаллизованы в новые, гидратные фазы. При растворении тетраэдр [SiO₄] гидратируется и затем полимеризуется с образованием (в присутствии Ca²⁺) радикалов (Si₆O₁₇)¹⁰⁻, (Si₁₂O₃₁)¹⁴⁻, (Si₆O₁₅)⁶⁻ [13], поэтому возникла идея получения монофаз цементных минералов гидротермальным способом.

Наибольший интерес в механизме реакций кристаллизации в сильноминерализованных гидротермальных растворах представляет образование из ионов, находящихся в растворе, микрзародышей определенной геометрической конфигурации и структуры. Эти зародыши и являются теми элементами, которые может присоединить, а может и не присоединить к себе транспортирующий агент (для ГСК это обычно ионы и их ассоциаты). В дальнейшем в зоне охлаждения транспортирующий агент выходит из контакта с микрзародышем ГСК, который служит теперь уже как бы «активным центром» для кристаллов ГСК со структурой, повторяющей его собственную. Микрзародыши ГСК и ассоциатов транспортирующего агента в дальнейшем предлагается называть словом «комплекс» [13, 42].

Комплекс состоит из центрального положительно заряженного катиона и лигандов (ион, молекула, ассоциат); число лигандов равно координационному числу катиона. В сильноминерализованных водных растворах из-за сольватации сам катион в растворе окружен слоями координированных им молекул воды, т. е. сам по себе он уже представляет аквакомплекс.

Комплексы также делятся на внешнесферные (см. рис. 2.1, а), где вокруг центрального катиона после образования комплекса полностью сохраняются координированные молекулы воды, т. е. внешняя сфера гидратации катиона, и внутрисферные — (см. рис. 2.1, б), где при образовании комплекса происходит отрыв координированных молекул воды от катиона, и в ближайшей к нему координационной сфере (т. е. внутри комплекса) располагаются лиганды.

Могут образовываться смешанные полилигандные комплексы (рис. 2.1, в). Для них характерно расположение лигандов как во внешней, так и во внутренней координационных сферах. В этом случае комплекс внешней сферы может иметь один или несколько слоев молекул воды, расположенных между лигандами и центральным катионом.

При транспортных реакциях в минерализованных гидротермальных растворах комплексы трех указанных выше типов, в которых в качестве центрального катиона присутствует ион Ca²⁺, а в качестве лигандов — кремнекислородные радикалы типа (SiO₄)⁴⁻, (Si₂O₇)⁶⁻, (Si₆O₁₅)⁶⁻, (Si₆O₁₇)¹⁰⁻, (Si₁₂O₃₁)¹⁴⁻ и т. д., вместе с (OH)⁻ и молекулярной водой транспортируются переносчиком ионом Na, окруженным его сольватной оболочкой, в более хо-

лодную верхнюю часть автоклава. Здесь ион Na^+ от них отщепляется, а оставшиеся комплексы, соединяясь в ассоциаты из себе подобных в соответствии со стехиометрией и другими условиями, образуют зародыш, а затем и монокристалл гидросиликата кальция (ГСК) определенных состава и структуры.

Подтверждение такого механизма транспорта вещества в гидротермальных условиях — хорошо изученный перенос SiO_2 в сильноминерализованных гидротермальных растворах с образованием монокристаллов кварца.

Гидросиликаты кальция плохо растворяются из-за того, что они как неорганические полимеры и в жидком состоянии сохраняют свое строение из бесконечных разноориентированных цепочек, и плохо кристаллизуются из-за того, что этим цепочкам очень трудно перейти в упорядоченное состояние кристалла.

Введение минерализатора (NaOH) позволяет уменьшить размеры (Si-O) -цепочек, беспорядочно переплетенных в растворе, так как ионы $(\text{OH})^-$ — из NaOH , обладая одинаковым с атомами O объемом, имеют в 2 раза меньший ионный заряд. В результате достигаемого с их помощью разрыва, разъединения, уменьшения размеров (Si-O) -цепочек повышаются растворимость исходной фазы и способность раствора к кристаллизации.

Из-за близости ионных радиусов ион Na^+ способен наиболее легко изоморфно замещать ион Ca^{2+} в гидратных комплексах. При этом их размеры уменьшаются: 1 — координационное число натрия в 2 раза меньше, чем кальция, и поэтому может быть присоединено в 2 раза меньше молекул воды и лигандов, т. е. подвижность комплексов возрастает; 2 — Na^+ почти в 2 раза легче Ca^{2+} , что также увеличивает подвижность комплексов.

С уменьшением размера комплексов, их облегчением и увеличением их подвижности увеличиваются скорость их отвода из зоны насыщения и, следовательно, скорость растворения исходных компонентов шихты, а отсюда и скорость кристаллизации ГСК в виде монокристаллов. Подтверждением указанных выше положений механизма гидротермальной кристаллизации является их реализация на практике и получение основных ГСК, составляющих цементный камень, в виде монокристаллов [13, 41, 42].

Кристаллизация соединений в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-ROH}(\text{R-Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+)$

Основные соединения, кристаллизующиеся в этой системе, — гидросиликаты кальция (ГСК). Содержание кристаллов силикатов кальция в портландцементном клинкере и ГСК в камне тампонажных цементов достигает 90 %. Технологические свойства цементных растворов определяются в основном их химическим составом, структурой, стабильностью, габитусом, размерами, микроморфологией поверхности и способностью к срастанию, т. е. чисто кристаллохимическими параметрами [10—13, 15, 24, 34, 36].

Кристаллизация. Исследование процессов кристаллизации в ин-

тервале температур 20—175 °С позволило установить, что фазовый состав гидратных новообразований для разных температур в присутствии различных катионов, вводящих в раствор (ОН)-группы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+), различен. Установлено, что при повышенных температурах гидратации степень пересыщения жидкой фазы известью максимальна в растворах NaOH, где с повышением температуры наряду с увеличением содержания CaO в жидкой фазе возрастает и количество кристаллической $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Было также установлено, что степень инконгруэнтного гидролитического растворения безводных силикатов кальция (C_3S) можно регулировать благодаря присутствию катионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Li^+ , которые оказывают большое влияние на процессы растворения и кристаллизации. Различная концентрация этих ионов в растворе — определяющий фактор возникновения зародышей кристаллов гидратных новообразований той или иной структуры и габитуса, т. е. ионы Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , и Li^+ определяют в сущности фазовый состав гидратных новообразований — носителей прочности в твердеющих системах. Установлено, что, изменяя условия опыта и концентрацию в растворе ионов Ca^{2+} , Na^+ и других, можно широко регулировать кинетику процессов достижения состояния оптимальных равновесных концентраций CaO и SiO_2 в жидкой фазе, что предопределило возможность направленного синтеза тех или иных кристаллогидратов из гидротермальных растворов в виде кристаллических монофаз (рис. 2.2 на вкладке).

При использовании в качестве среды кристаллизации 30 %-ного водного раствора NaOH реакции фазообразования в системе C—S—H идут по транспортной схеме: растворение—перенос—кристаллизация, в остальных случаях — по схеме: растворение—кристаллизация, причем щелочные катионы Na, K и Li входят в решетку кристаллов гидратных новообразований.

Процессы гидротермальной кристаллизации при температурах 200—600 °С в системе C—S—H при C/S=1,2 и 3 в воде и водных растворах щелочей изучали с целью установления примерных областей устойчивой кристаллизации монофаз основных кристаллогидратов, образующихся при формировании кристаллической структуры цементного камня, в зависимости от режима гидротермальной обработки (температура, давление и др.). Были синтезированы кристаллические монофазы следующих гидросиликатов кальция: $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ — ксонотлит, $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ — гиллебрандит, тоберморит (хорошо закристаллизованный $\text{CSH}(\text{B})$), $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ (фаза Y), $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ — кальциевый хондродит, $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}(\text{A})$, C_3SH_2 , двух- и трехкомпонентные механические смеси кристаллов этих соединений типа ксонотлит-гиллебрандит, $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ — $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}(\text{A})$, а также их твердые растворы.

Основной продукт высокотемпературной гидратации C_3S — игольчатые кристаллы C_3SH_2 с $N_p=1,592\pm0,003$ и $N_g=1,56\pm0,003$. Призматические кристаллы кальциевого хондродита не наблюдались, однако его показатель преломления ($N_{cp}\approx1,63$) встречается у кристаллов игольчатой формы, по морфологии и габитусу

близких к C_3SH_2 . Незначительная часть продуктов высокотемпературной гидратации C_3S представлена твердыми растворами серий $C_3SH_2-C_2SH(B)-C_2SH(C)$. Продукты высокотемпературной гидратации β -, γ - C_2S представляют собой, как правило, твердые растворы гидросиликатов кальция серий $C_2SH(A, B \text{ и } C)$ и $C_6S_3H-C_3SH_2$; это кристаллы призматического и пластинчатого габитуса, имеющие показатели преломления $N_p=1,655\pm0,003$ и $N_g=1,665\pm0,003$, в ограниченном количестве наблюдаются крупные игольчатые кристаллы с $N_p=1,590\pm0,003$ и $N_g=1,600\pm0,003$, идентифицированные нами как C_3SH_2 (характеристические максимумы полос абсорбции на частотах $8,75\cdot10^6$ и $9,55\cdot10^6$ мкм^{-1}).

В результате проведенных в широком интервале температур и давлений исследований процессов гидротермальной кристаллизации в системе $CaO-SiO_2-H_2O$ были синтезированы в виде монокристаллов практически все основные кристаллогидраты, возникающие в этих условиях, и определены примерные области их устойчивой кристаллизации (рис. 2.3). При этом было установлено, что в высокоосновной части системы ($C/S=4:1\div1:1$) при концентрации c 10—20 % в виде монокристаллов преобладают деллант C_6S_3H (фаза Y) и гидрат трехкальциевого силиката $C_6S_2H_3$; в диапазоне $C/S=4:1\div3:1$ совместно с ними образуется Са-хондрит C_5S_2H .

Таким образом, в слабokonцентрированных растворах $NaOH$ образуются «чистые» ГСК и ведущая роль принадлежит катиону Ca^{2+} , лишь при $C/S=1:1$ образуется смешанный Са—Na силикат $CaNaHSiO_4(NC_2S_2H)$. Та же картина наблюдается и при 25—30 % $NaOH$ до температур 600—650 °C; выше 650 °C при $C/S\approx1:1$ $C_6S_2H_3$ частично заменяется волластонитом по реакции:



Выше 30 % $NaOH$ характер кристаллизации сильно меняется — уже при 400 °C расширяется поле кристаллизации $C_6S_2H_3$ (интервал $C/S=5:1\div1:2$) и Са-хондрита. В интервале $C/S=5:1\div\div3:1$ при избытке извести образуются монокристаллы ГСК с псевдопериодом вдоль кристаллографической оси $c\approx7,35\text{Å}$ (фаза T). Катион Na более активен — появляются монокристаллы фазы $Na_2Ca_3Si_3O_{10}(NC_3S_3)$, сосуществующей при $C/S=1$ с NaC_2S_2H , область кристаллизации которой расширяется до $C/S\ 2:1$.

Температура значительно влияет на кристаллизацию монокристаллов ГСК. При 500 °C поле фазы T , которая фиксируется при $C/S=4:1\div3:1$, уменьшается, а поле Са—Na ГСК NC_2S_2H — расширяется до $C/S\approx2:1$. Фазы C_6S_6H и C_6S_3H дегидратируются в килхоанит C_3S_2 (фаза Z), который при $C/S=1:1$ кристаллизуется совместно с NC_2S_2H , фазой Y и C_6S_2H . При 600 °C поле C_3S_2 доходит почти до $C/S=2:1$, а фаза T исчезает. Выше 600 °C $C_6S_2H_3$ устойчив лишь при C/S менее 3:1, замещаясь, как и C_6S_3H , на C_3S_2 и β -CS при $C/S\approx2:1$.

В низкоосновной части системы ($C/S<1$) роль Na^+ возрастает — в продуктах синтеза преобладают смешанные Са—Na фазы:

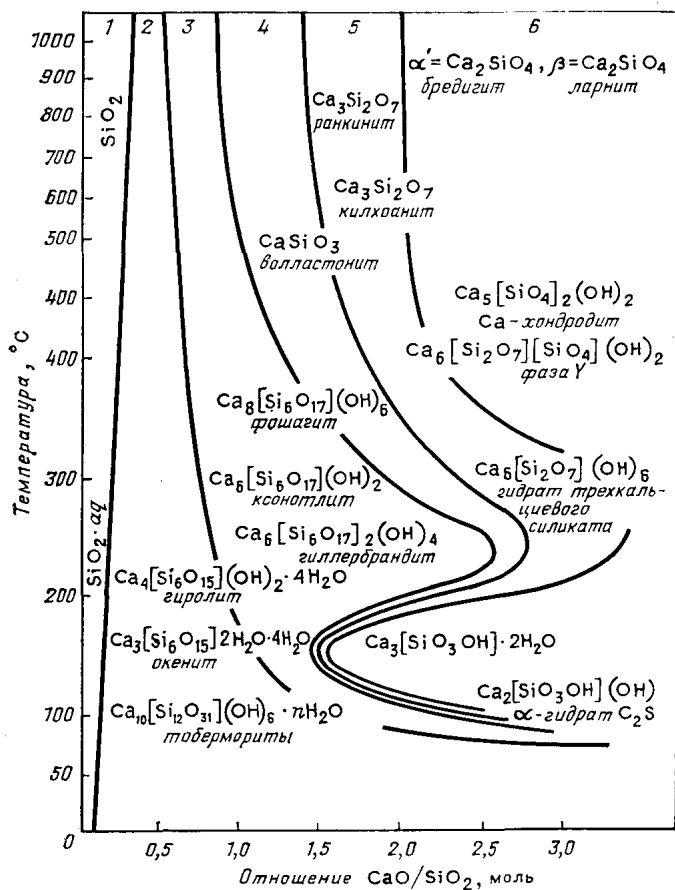


Рис. 2.3. Примерные области устойчивости кристаллизации ГСК и связь между составом ГСК и их структурой (зависимость степени полимеризации $[\text{Si-O}]$ -радикала от температуры и отношения C/S):

1 — каркасные, 2 — сетки, 3 — ленты, 4 — цепочки, 5 — диортогруппы, 6 — ортотетраэдры

$\text{NC}_2\text{S}_2\text{H}$ и $\text{N}_x\text{C}_y\text{S}_z\text{H}_p$ — фаза Q (при $\text{C}_{\text{NaOH}} \geq 25\%$); поле фазы Q при 400°C занимает всю низкоосновную область, вплоть до $\text{C/S} = 1:5$; с ростом температуры поле фазы Q уменьшается и при 700°C фаза устойчиво кристаллизуется лишь при $\text{C/S} = 1:5 \div 1:6$. При $\text{C/S} \sim 1$, $T = 690^\circ\text{C}$ и $\text{C}_{\text{NaOH}} = 10, 30$ и 50% устойчиво кристаллизуется фаза состава CaSiO_3 , которую по двум периодам и псевдопериоду вдоль оси моноклинности следует отнести к группе волластонита; монокристаллы $\beta = \text{CS}$ имеют пластинчатый габитус с удлинением вдоль кристаллографической оси b .

Минералы тоберморитовой группы в природе встречаются крайне редко; образец природного тоберморита содержит много примесей — кальцита, кварца, доломита и пр., поэтому решалась задача синтеза монокристаллов минералов тоберморитовой груп-

пы, ксонотлита и гиллебрандита. Получение сравнительно чистого тоберморита в виде порошка с размером кристаллов до 5 мкм возможно уже при $T=175\div 200$ °C, $p=0,8\div 5,0$ МПа и $C/S=0,8\div 1,0$. В результате гидротермальной перекристаллизации размер кристаллов минералов тоберморитовой группы достигает 50 мкм, лишь многократная высокотемпературная перекристаллизация позволила получить кристаллы размером до 300 мкм. Период идентичности $I=7,3$ Å свидетельствует об их принадлежности к ГСК состава CSH; это кристаллы игольчатого (висцерного) или волокнистого габитуса, соединенные в вееро- или пучкообразные агрегаты, являющиеся, очевидно, основной формой их стабильного существования.

Ксонотлит C_6S_6H в природе встречается довольно часто. Это достаточно чистый продукт — структура ксонотлита расшифрована на природных образцах. Получают ксонотлит обычно при $T=150\div 440$ °C и $C/S=1$ в виде порошка с размером кристаллов менее 50 мкм. Ксонотлит с кристаллами размером до 100 мкм был получен при $T=300$ °C, $p=8\div 30$ МПа и $C/S\sim 1$ в течение 10 ч при $c_{NaOH}=30\div 50$ %. Его идентификационные характеристики аналогичны таковым для природного минерала; основная морфологическая форма — иглы и тонкие волокна, однако в продуктах синтеза всегда присутствует фаза, состоящая из пластинчатых гексагональных кристаллов и их агрегатов, идентифицированная нами как морфологическая разновидность ксонотлита.

Гиллебрандит $C_2SH(B)$ был синтезирован в сравнительно чистом виде ($d_n/I=2,93/100$; $3,01/60$; $2,37/60$; $2,25/60$; $1,872/60$; $1,864/60$; $2,056/40$; CaO—57,98 %, SiO₂—30,6 %) при $T=175$ °C и $p=0,8\div 1,0$ МПа и $C/S=2,0\div 2,2$; размер кристаллов до 10 мкм. Высокотемпературная гидротермальная перекристаллизация при $T=420\div 630$ °C, $p=100\div 300$ МПа и $c_{NaOH}=10\div 20$ % позволила получить монокристаллы $C_2SH(B)$ размером до 80 мкм пластинчато-призматического габитуса. Всего в системе C—S—N—H было синтезировано и идентифицировано методом монокристалльной рентгеновской съемки 11 соединений; для всех этих монокристаллов ГСК были получены X-Ray, ДТА и ИКС-данные, которые можно считать эталонными.

С кристаллохимической точки зрения выделение по характеру фазообразования в системе C—S—N—H двух областей — высокоосновной ($C/S\geq 2:1$) и низкоосновной ($C/S\geq 1:2$) можно объяснить различной ролью крупных катионов в формировании структур возникающих соединений. В первой возникают и стабильны чисто кальциевые силикаты и гидросиликаты независимо от содержания в гидротермальной среде катиона Na^+ ; поскольку последний не входит в химическую (и структурную) формулу соединений, то можно приписать Na роль катализатора реакций. Кристаллизация же смешанных Na-Ca фаз в низкоосновной области свидетельствует об активном участии Na наряду с Ca в построении остова структуры.

В промежуточном интервале C/S ($1:2 \div 2:1$), ГСК и Na-Ca фазы могут находиться в равновесии, которое сдвигается в ту или иную сторону при изменении параметров p , T и c_{NaOH} .

В работе была предпринята попытка обобщить данные многочисленных и часто противоречивых результатов исследований фазовых равновесий в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, создать на этой основе и с учетом полученных нами экспериментальных данных усредненные схемы примерных областей устойчивой кристаллизации монокристаллических фаз ГСК в системе $\text{Ca}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в координатах «температура гидратации — молярные стехиометрические соотношения CaO/SiO_2 » и показать связь между фазовым составом новообразований и их структурой (см. рис. 2.3).

На первой стадии работы в результате обобщения литературных данных и наших исследований на монокристаллах в указанных координатах в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ определены примерные области устойчивой кристаллизации отдельных фаз ГСК. После этого на основании анализа полученных данных установлены усредненные координаты для областей устойчивой кристаллизации каждого из соединений, стабильно существующих в тех или иных условиях, благодаря чему с максимальным приближением определена зависимость фазового состава гидратных новообразований в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ от температуры гидратации и отношения CaO/SiO_2 .

На базе полученных результатов была сделана также попытка с учетом последних достижений в исследованиях структур синтетических монокристаллов ГСК с большей точностью, чем это делалось ранее, классифицировать ГСК в зависимости от типа кремнекислородного радикала и установить таким образом связь между фазовым составом ГСК, определяемым температурой и давлением гидратации, составом жидкой фазы и стехиометрией CaO и SiO_2 , и их структурой (см. рис. 2.3).

Особенности кристаллической структуры гидратных фаз цементного камня хорошо рассматривать в их связи со структурой исходных безводных силикатов.

Исходные минералы. С кристаллохимической точки зрения исходные минералы можно разделить на две группы. К первой относятся CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Са-ортосиликаты. Структуры CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно представить как укладку плоских слоев из октаэдров, сочлененных по ребрам. В основе обеих структур лежит плотнейшая упаковка почти равновеликих анионов — в CaO это O^{2-} , в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $(\text{OH})^-$. При этом в CaO атомами Са заселены все октаэдрические пустоты, в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — половина: при сохранении одинаковой укладки Са-октаэдров в рамках одного слоя в направлении нормали к плоскости слоя в CaO чередуются только заселенные Са слои, в то время как в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ заселенный слой сменяется пустым. В архитектуре извести и портландита катион Ca^{2+} выступает единственным «строителем», заселяя все октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки из анионов и $(\text{OH})^-$ соответственно.

Таким образом, в структуре Са-силикатов имеются объемные полиэдры; 8-, 9-, 10- и даже 12-вершинники, для которых сохраняется генетический код первоначальной СаО. Так, в структуре α -C₂S присутствуют стержни из Са-полиэдров с Са 8-вершинниками на зубцах лент; сочленяясь по ребрам и вершинам Са-полиэдров, ленты образуют сплошной трехмерный каркас с небольшими пустотами. При переходе $\alpha \rightarrow \alpha'$ -C₂S координационное число Са-полиэдров стержня ленты уменьшается с 12 и 10 до 8. Этой перестройке соответствует переворачивание Si-тетраэдров, что понижает симметрию с тригональной до ромбической [39]. При переходе $\alpha' \rightarrow \beta$ -C₂S симметрия вновь понижается до моноклинной, так как снова деформируются Са-полиэдры (переход в 7- и 6-вершинники).

Основные элементы структуры β -C₂S — ленты и гранатовые цепочки из (Са-Si)-полиэдров, где Si-тетраэдры имеют общее ребро с Са-полиэдром. В низкотемпературном переходе $\beta \rightarrow \gamma$ -C₂S (как и при $\alpha - \alpha'$) меняется окружение Са в стержне ленты (координационное число 6) и, хотя сама Са-лента сохраняется и даже обособляется, эта перестройка приводит к иному расположению атомов Si, когда Si-тетраэдры становятся лишь «связкой» идентичных Са-октаэдров из зубцов двух соседних (а не одной, как в α -, α' - и β -C₂S) лент.

На примере полиморфизма C₂S четко проявляется ведущая роль катиона Са и «приспособленческая» роль [Si—O]-элементов структуры в постройках Са-силикатов, что хорошо объяснимо в свете «молекулярного» характера SiO₂ [13]. Динамической единицей, в виде которой кремнезем переходит из одной постройки в другую, является нейтральная молекула SiO₂ с угловой конфигурацией 109° и двумя потенциальными связями Si—O; эта угловая молекула на месте образует статическую единицу — Si-тетраэдр. в α -, α' - и β -C₂S молекула SiO₂ реализует свои потенциальные связи на обеих лигандах одного ребра Са-полиэдра на зубцах ленты, а в γ -C₂S при сохранении мотива Са-постройки она «садится» на атомы соседних лент, снова подчиняясь принципу соразмерности: в α -, α' - и β -C₂S одинаковы ребра Са-полиэдров и Si-тетраэдра, а в γ -C₂S одинаковы ребра «пустого» октаэдра в межленточном промежутке и на замыкающей стороне (O—O) угловка O—Si—O.

Во второй группе исходных минералов цементного клинкера (C₂S, CS) Са также выступает «строителем», но не одинарных лент, как это было в первой группе, а сдвоенных или строенных Са-колонок. В структуре параволластонита (β -CS) основу составляют дискретные плоские ленты из строенных колонок Са-октаэдров. Са-ленты переложены [Si—O]-тетраэдрами, которые объединены в бесконечные метасиликатные цепочки [SiO₃], причем Са-октаэдрам соразмерна [Si—O]-цепочка пироксеноидного типа, в которой вдоль оси чередуются диортогруппы [Si₂O₇] и [SiO₄]-тетраэдры; возникновение такой цепочки [Si₂₊₁O₉]_∞ объясняется «силификацией» диортогрупп молекулой SiO₂.

Строенные параллельные ленты Са-октаэдров, связанные между собой цепочками $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$, можно выделить и в структуре основного минерала клинкера C_3S . Основной массив структуры C_3S образован обычными для катиона Ca^{2+} 7-вершинниками и искаженными 8-вершинниками Са-полиэдров, которые объединяются в трехмерный каркас чаще всего по граням; в нем можно выделить бесконечные стенки из строенных колонок; в пустотах каркаса помещаются изолированные Si-тетраэдры.

Выделенные выше наиболее характерные инкременты: Са-слои и ленты из одиночных, сдвоенных и строенных колонок из Са-полиэдров, выступают в исходных минералах либо самостоятельно, либо в тех или иных комбинациях, обуславливая многообразие и в то же время взаимосвязь их кристаллических структур.

Одним из важнейших компонентов цементного клинкера, получаемого по так называемой НТС-технологии, является новый кальциевый силикат-алинит [15, 32, 33]. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии. В элементарной ячейке с параметрами $a=10.471$; $c=8.616$ Å содержится 9 независимых атомов — три Са, один Si, четыре О и один Cl. Учет кратностей кристаллографических позиций приводит к химической формуле алинита: $\text{Ca}_{11}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{18}\text{Cl}$ при $z=2$; рассчитанная плотность $\rho=3100$ кг/м³.

Кристаллическую структуру алинита удобно представить состоящей из плоских слоев, параллельных плоскости xOy и чередующихся вдоль $[001]$. Отличительная особенность кристаллической структуры алинита является позиция атомов хлора в «замке» из восьми атомов кальция. Указанная особенность строения минерала обуславливает наличие в минерале комплексов с гетеродесмическими связями катионов во фрагментах О-Са-Cl, а также специфичность свойств минерала и цементов на его основе [15, 33].

Спектр инфракрасного поглощения алинита представлен валентными и асимметричными колебаниями SiO_4 и AlO_4 -групп. Полосы поглощения при частотах $560\text{—}400 \cdot 10^4$ мкм⁻¹ относятся к деформационным колебаниям AlO_4 -групп, наличие которых свидетельствует о замещении в алините атомами алюминия атомов кремния, что согласуется с данными структурного анализа.

Гидратные фазы. При сохранении структурных инкрементов в целом в гидросиликатах происходит частичная или полная замена атомов О на равновеликие группы ОН, поэтому в пределах одной ленты мы имеем функционально разные анионы при одном и том же катионе Са; именно по ОН-группам происходит сочленение структурных деталей из Са-полиэдров в трехмерную архитектуру гидросиликатов.

Среди конечных продуктов гидратации наиболее устойчивыми можно считать: в высокоосновной области ($\text{C/S} \geq 2:1$) — деллаит (фаза Y), $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}$ — гидрат трехкальциевого силиката и Са-хондродит ($\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$); в низкоосновной ($\text{C/S} \leq 1:2$) — ксонотлит, гиллебрандит, тобермориты.

Высокоосновные гидросиликаты кальция. Фаза У фиксируется среди продуктов гидротермальной обработки минералов β , γ - C_2S и смесей оксида (гидроксида) Са с кремнеземом [13] по реакциям: а) «силификации» портландита: $6Ca(OH)_2 + 3SiO_2 \rightarrow Ca_6 \times [Si_{12}O_7] [SiO_4] (OH)_2 + 5H_2O$; б) двойного перехода: $C_2S \rightarrow \alpha$ -гидрат $C_2S \rightarrow$ деллаит по схеме: $3Ca_2[SiO_3] (OH)_2 \rightarrow Ca_6[Si_2O_7] [SiO_4 \times (OH)_2 + 2H_2O$.

В структуре деллаита удобно в первую очередь выделить параллельную (001) стенку из Са-полиэдров (Са-семивершинников и октаэдров), подобную стенке портландита [13], но в отличие от нее эта стенка не сплошная, а «трельяжного» типа с окнами. Через окна «трельяжных» стенок проходят связывающие ленты из Са-октаэдров — одиночные и двоянные. Между собой эти ленты соединяются по вершинам Са-октаэдров ОН-группами, которые помещаются в центрах окон «трельяжной» стенки. Одиночные ленты «сшиваются» дискретными Si-тетраэдрами, двоянные — диортогруппами $[Si_2O_7]^-$.

В гидрате трехкальциевого силиката $C_6S_2H_3$ бесконечные вдоль [001] ленты двоянных Са-колонок служат основной строительной деталью. Соединяясь друг с другом, ленты формируют трехмерный остов структуры с двумя типами каналов: широкие — шестиугольного сечения и более узкие — треугольного. Первые — пустые, во вторых помещаются диортогруппы $[Si_2O_7]^-$. Отличительной особенностью каналов можно считать характер построения стенок: у треугольных они сложены анионами O^{2-} , у шестиугольных — $(OH)^-$.

Та же плотнейшая упаковка лежит в основе структурного мотива Са-хондродита $Ca_5[SiO_4]_2(OH)_2 = 2Ca_2SiO_4 \cdot C(OH)_2$ (см. рис. 2.2, а); зубчатые ленты C_2S сохраняются с одним изменением: каждый второй октаэдр на зубах служит началом следующего звена. На стыке линейных участков ленты располагаются группы $(OH)^-$. Их чередование в направлении [010] имеет следствием образование полупортландитового слоя — стенки из Са-полуоктаэдров и групп $(OH)^-$, параллельной (001).

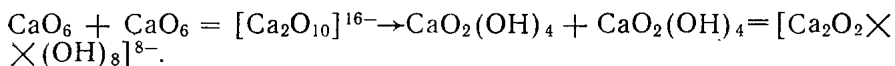
Кристаллохимическое сопоставление структур ГСК с $C/S \geq 2$ и исходных α , α' , β , γ - C_2S и C_3S позволяет предположить следующую схему их образования.

Миграция молекул H_2O внутрь структур C_3S или C_2S вызывает распадение их на отдельные Са-ленты и образование портландитовых блоков, состоящих из (Са-ОН)-полиэдров. Простейший гидротермальный синтез ГСК можно представить как сочленение цепочек блоков СН и C_2S , а именно экранирование цепочки СН «молекулами» β - или γ - C_2S с обеих сторон. При этом сразу образуется представитель высокоосновных ГСК C_5S_2H — кальциевый хондродит. Такое сочленение возможно в силу того, что в основе структур СН и C_2S лежит гексагональная плотнейшая упаковка из равновеликих анионов O^{2-} и $(OH)^-$, а катионы Ca^{2+} занимают половину октаэдрических пустот.

Характерно, что в Са-хондродите портландитовый блок — не полный слой, а параллельная плоскости (001) цепочка из анионов $(\text{OH})^-$ и полуоктаэдров Са. При этом экранирование полуцепочки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ «молекулами» C_2S ликвидирует всякую попытку возрождения этой цепочки до слоя путем присоединения частиц H_2O . Это можно считать основной причиной того, что высокоосновные гидросиликаты кальция обладают меньшими вяжущими свойствами по сравнению с низкоосновными, например Са-гидросиликатами тоберморитового ряда, в структуре которых имеются целые слои из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что и создает возможность дальнейшего «разбухания» структурных прослоек путем присоединения молекул H_2O .

Такой же полупортландитовый (неполный) слой характерен и для $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_3$. Здесь также в спаренной из двух октаэдров ленте часть вершин занята группами OH^- (по ним происходит стыковка лент), а часть вершин Са-октаэдров, общих с Si-тетраэдрами, — атомами О. Указанная схожесть с $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ в характере бронирования портландитовой прослойки из $(\text{OH})^-$ прослойками из $(\text{Ca}-\text{Si})$ -полиэдров объясняет взаимные переходы друг в друга $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ и $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_3$ и устойчивость последнего.

Схема возникновения $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_3$ может быть представлена следующим образом: при гидратации происходит расщепление лент на менее крупные блоки — сдвоенные кальциевые колонки из Са-полиэдров, в которых анионы O^{2-} могут быть с точки зрения баланса валентностей легко замещены равновеликими им OH^- -группировками:

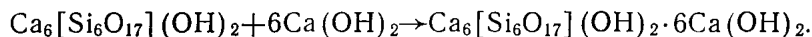


Низкоосновные гидросиликаты кальция. Из низкоосновных ГСК наибольший интерес представляют ксонотлит, гиллебрандит и минералы тоберморитовой группы. Ксонотлит $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ ($a=16,50$; $b=7,32$; $c=7,03$ Å, $\beta=90^\circ$), в моноклинной ячейке которого содержатся четыре молекулы $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$, вначале принимался за гидратированный на $1/3$ волластонит $\beta\text{-CS}$, но прямая расшифровка структуры ксонотлита показала, что в отличие от волластонита в ксонотлите лишь $1/3$ атомов Са расположена в октаэдрах, а $2/3$ — в тригональных призмах [13]. Колонки Са-октаэдров в ксонотлите бесконечны и параллельны (010). Са-призмы также сочленяются по ребрам в колонки, обрамляющие с двух сторон колонки из Са-октаэдров.

Таким образом, получающиеся тройные ленты не дискретны, как в волластоните, а объединены в сплошную стенку — слой, параллельный (001). Характерной чертой ксонотлита является его радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, лентами которого переложены стенки — слои из Са-полиэдров. Структурная формула радикала получается при обобществлении одной вершины у двух волластонитовых цепочек $\text{Si}_3\text{O}_9 + \text{Si}_3\text{O}_9 - \text{O} \rightarrow [\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ при их конденсации или при «силифи-

кации» диортогрупп (с параллельными осями) также диортогруппами.

Гиллебрандит $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($a=16,60$, $b=7,26$, $c=11,85$ Å, $\beta=90^\circ$). Равенство параметров a и b ячеек ксонотлита и гиллебрандита и суммы параметров c ксонотлита и портландита с c гиллебрандита позволяет говорить о возникновении гиллебрандита по реакции



Структура гиллебрандита представляет собой чередующиеся слои ксонотлита и портландита.

Тобермориты состава $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}_x$ — волокнистые и одновременно пластинчатые слюдоподобные ГСК, имеющие для всех природных и синтетических модификаций равные $a=2 \times 5,65=11,3$ Å и $b=2 \times 3,65=7,30$ Å.

Параметр c , соответствующий плоскости совершенной спайности (001), у 14 Å-ного тоберморита (пломбиерит) равен 28 Å, у 11 Å-ного тоберморита — 22,6 Å, у 10 Å-ного гидрата — 20,5 Å и 9 Å-ного гидрата (риверсайдит) — 18 Å. Известны две структурные модели тоберморита: для 11 Å-ного гидрата модель Х. Мегоу и К. Келси — $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и для 9- и 14 Å-гидратов модель Х. С. Мамедова и Н. В. Белова — $2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\{\text{Ca}_{10} \cdot [\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] \cdot (\text{OH})_6\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ соответственно [39]. В тоберморите сохраняются стенки из Са-полиэдров и происходит конденсация ксонотлитовых $[\text{Si}-\text{O}]$ -радикалов, налагающихся друг на друга с образованием гофрированных двухэтажных лент. В результате взаимного сочленения цепочек в тоберморите период $a=11,22$ Å составляет лишь $2/3$ периода a в ксонотлите. При такой конденсации в каждом звене ксонотлитовой цепочки обобществляются по 3 атома О и формула образующей стенки будет $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]$, а химическая формула постоянной части тоберморита вместо $4\{5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}$ становится $2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] \cdot (\text{OH})_6\}$.

Следует особо отметить, что ГСК ряда ксонотлит—гиллебрандит—тобермориты структурно аналогичны (табл. 2.1).

Роль катиона Ca^{2+} . Проведенный кристаллохимический анализ структур безводных минералов клинкера и важнейших гидратных фаз, составляющих камень тампонажных цементов, позволяет говорить об определяющей роли Са в постройках его соединений. До недавнего времени говорилось об определяющей роли $[\text{Si}-\text{O}]$ -радикалов; особенностями геометрии комплексных анионов и «жесткостью» их построек объясняли те или иные свойства цементных минералов. Лишь сравнительно недавно была доказана гипотеза о «приспособленном» поведении $[\text{Si}-\text{O}]$ -инкрементов структур силикатов и ГСК в присутствии катиона Са с геометрическим его выражением через соразмерность Са-полиэдров и комбинаций из Si-тетраэдров [13, 42].

Под определяющей ролью Са понимается его «изначальность» в построении того или иного архитектурного остова структуры. Изменения в координационной сфере катиона Ca^{2+} приводят к

Таблица 2.1

Кристаллохимическое подобие кристаллов ГСК, образующих камень тампонажных портландцементов

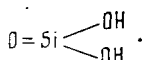
Минерал, формула	Габитус кристаллов	Элементы структуры		Период повторяемости элементов структуры вдоль оси „b“, Å		Структурный мотив, продукт дегидратации**
		[Si-O]	[Ca-O]			
				[Si-O]	[Ca-O]	
Ксонотлит Ca ₆ [Si ₆ O ₁₇](OH) ₂	Волокна, иглы	[Si ₆ O ₁₇] _∞ ¹⁰⁻ — лента с восьмичленными кольцами	Тройная колонка Са-октаэдров	7,30	3,65	Стенки — слои из чередующихся Са-октаэдров — скреплены между собой ксонотлитовыми лентами [Si ₆ O ₁₇] ¹⁰⁻
Гиллебрандит Ca[Si ₆ O ₁₇] · (OH) ₄ × 12Са(ОН) ₂	Волокна, иглы	[Si ₆ O ₁₇] _∞ ¹⁰⁻	Слои Са-октаэдров	7,30	3,65	Ксонотлитовые единицы структуры «переложены» слоями портландита
Минералы тоберморитовой группы* Ca ₁₀ [Si ₁₂ O ₃₁] · (OH) ₆ × nH ₂ O * (n=3, 8, 18)	Волокна, чешуйки, иглы	[Si ₁₂ O ₃₁] _∞ ¹⁴⁻ гофры на основе лент [Si ₆ O ₁₇] _∞ ¹⁰⁻	Слои Са-октаэдров	7,30	3,65	Гофрированная сетка, образованная при конденсации и «налезании» друг на друга ксонотлитовых лент

* Для минералов тоберморитовой группы, характеризующихся непостоянством степени анионной конденсации продуктов в соответствующих гелях, характерно уменьшение последнего с ростом их степени окристаллизованности, и в закристаллизованных тоберморитах мы обычно встречаем лишь один тип (Si-O) радикала $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]_{\infty}^{14-}$.

** Продукт дегидратации — волластонит $\beta = \text{CS}$.

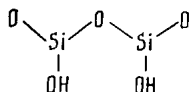
коренным изменениям важнейших свойств минералов, таких, например, как вяжущие свойства и гидратационная активность минералов. «Определяющая» роль Са в перестройках структуры и «приспособленческая» роль кремнезема четко проявляются в структурах безводных силикатов (переход $\alpha \rightarrow \beta$ -C₂S); этот принцип распространяется также и на гидратацию в гидротермальных условиях.

В возникающих при гидротермальной кристаллизации в щелочных средах структурах ГСК в окружение основного строителя — Са могут входить в качестве «строительного» материала почти на равных правах и O²⁻ и (OH)⁻. Именно такие конструкции присутствуют в деллаите, C₆S₂H₃ и Са-хондродите. В сильноминерализованных солевых средах в качестве «строительного» материала могут быть использованы наравне с (OH)⁻ анионы F⁻ и даже крупного Cl⁻. В этих условиях угловые нейтральные молекулы SiO₂ переносятся с помощью анионов Cl⁻, F⁻ или (OH)⁻; в последнем случае наиболее вероятен следующий вид «газированной» молекулы



Ионы—переносчики Cl⁻, F⁻, (OH)⁻, выполнив свои функции, либо возвращаются в исходный раствор, либо «перескакивают» в окружение катиона Са (Са-хлорортосиликат); они также могут оставаться и у своих прежних «хозяев» — в координационной сфере кремния. Это подтверждается наличием в структурах ГСК (афвиллит, булфонтейнит, пектолит, розенханит) [SiO₃OH]-тетраэдров.

В сильнощелочных растворах с большой концентрацией ионов (OH)⁻ велика вероятность существования крупных гидратных комплексов [Ca(OH)_n]ⁿ⁻, кристаллизующихся в плотноупакованную гексагональную постройку из (OH)-анионов, где катионы Ca²⁺ занимают половину октаэдрических пустот (при этом один слой упаковки заселен ими полностью, а другой — пустой). Именно такие чередующиеся слои составляют, как уже отмечалось, структуру портландита, где лиганды взаимноудалены на расстояния, большие замыкающей стороны потенциального SiO₄, и геометрический принцип соразмерности требует объединения молекул SiO₂ в динамическую двуединицу



которая обобщается с гидратной оболочкой Са-комплексов и реализуется в Са-структурах в виде статической диортогруппы Si₂O₇. При этом протоны из (OH)⁻-групп могут оставаться в окружении

как кальция (остатки или целые портландитовые слои, например, в гиллебрандите), так и кремния (в ксонотлите).

Характерно, что в большинстве Са-силикатов и ГСК катионы Са строят бесконечные стенки типа $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или конечной ширины ленты типа C_2S и $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_3$. Остальной «строительный» материал располагается лишь в коридорах основного Са-сруба. При этом в различных условиях твердения (температура, давление, C/S и пр.) кальций строит лишь характерные для данных условий инкременты структуры, чем и объясняется большое число известных ГСК и специфические свойства каждого минерала.

Кристаллизация соединений в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ изучалась нами в интервале температур $100-600^\circ\text{C}$ и давлений $0,1-270$ МПа. Методами гидротермального синтеза были получены и исследованы кристаллические монофазы гидроалюминатов кальция составов C_3AH_6 (рис. 2.2, в) и $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$, механические смеси этих кристаллов и их твердые растворы. Продукты синтеза в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ представляют собой слабополяризующиеся бесцветные кристаллы с показателем преломления $N_{\text{ср}} = 1,604 \div 1,610$ (C_3AH_6), кристаллы с $N_p = 1,620 \div 1,623$ и $N_g = 1,628 \div 1,631$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$). Почти всегда в продуктах синтеза присутствует небольшое количество кристаллов гидроалюминатов кальция гексагональной формы размером до 10 мкм с $N_{\text{ср}} = 1,57$ состава C_4AH_x , кристаллов ГКАК $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CC} \cdot \text{H}_{11}$, гексагональных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллов карбоната кальция (сферолитовая разновидность). Иногда наблюдались мелкие кубические кристаллы, внешне похожие на C_3AH_6 , но имеющие показатели преломления $N_p = 1,51 \pm 0,003$ и $N_g = 1,65 \pm 0,003$, а также кристаллы прямоугольной формы, однозначно идентифицировать которые не удалось.

Качественный рентгенофазовый анализ растертых монокристаллов $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ показал характеристические $d/n = 3,622; 3,283; 2,813; 2,09$ Å. Кристаллы $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ в виде прозрачных удлиненных пластинок или призм образуются и стабильны в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при гидротермальных условиях в широком интервале температур и давлений. Продуктом высокотемпературной гидратации C_3A являются кубические кристаллы C_3AH_6 с $N_{\text{ср}} = 1,600 \div 1,604$; фаза $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ практически отсутствует. Кроме того, в незначительном количестве наблюдаются гексагональные пластинки кристаллов гидроалюминатов кальция размером $2-10$ мкм с возможными параметрами решетки $a_0 = 5,74$ Å и кратным $11,43$ Å ($a_{0\text{C}_3\text{AH}_6} = 12,56$ Å), соответствующими параметрам решеток большого класса квазиметабильных гексагональных пластинчатых гидроалюминатов кальция с периодом идентичности $5,74$ Å (от $5,6$ до $5,8$), которые сохраняются в течение многих лет в цементном камне при обычных температурах, но не наблюдаются при температурах гидратации выше 50°C .

Определение природы связи воды в синтезированных гидроалюминатах кальция методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии (ИКС) позволило установить различие в их структуре

по характеру вхождения воды в кристаллическую решетку. ИК спектры были получены с кристаллических фаз гидроалюминатов кальция в интервале частот от $4 \cdot 10^7$ до $4 \cdot 10^6$ мкм^{-1} на двухлучевом автоматическом спектрометре UR-10 по методу дисков (таблетки с KBr, спрессованные под давлением 10 00 МПа) и методу суспензий (в вазелиновом масле). Различное поглощение на частотах $7,2 \cdot 10^6$ — $9 \cdot 10^6$ мкм^{-1} в системах $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (исчезновение полосы $7,2 \cdot 10^6$ — $7,8 \cdot 10^6$ мкм^{-1} в первом случае) говорит о том, что алюминий по-разному входит в структуру гидроалюминатов кальция, несмотря на равные отношения $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ в конечных продуктах. Изоморфное замещение кальция алюминием, как и внедрение дополнительных катионных комплексов (типа $[\text{Al—AlO}_4]$ и др.), может способствовать стабилизации гексагональной структуры.

Интересно присутствие в обеих системах максимумов полос абсорбции на частотах 1,02; 1,41— $1,42 \cdot 10^7$ и $8,75 \cdot 10^6$ мкм^{-1} , соответствующих частотам собственных (валентных и деформационных) колебаний молекул химически индивидуальной воды [$\delta\text{-OH}$ — кристаллизационная вода], наряду с максимумами полос поглощения на частотах 3,63; 3,64 и $3,65$ — $3,66 \cdot 10^7$ мкм^{-1} , которые соответствуют областям валентных колебаний $(\text{OH})^-$ -групп [$\nu\text{-(OH)}$ — конституционная вода]. Наличие у синтезированных гидроалюминатов кальция одновременно воды собственно кристаллогидратов в молекулярной форме и конституционной воды в виде $(\text{OH})^-$ -групп подтверждает результаты рентгеноструктурных и электронно-графических исследований этих соединений, структурными элементами которых являются октаэдрические слои портландита, где один из трех понов кальция заменен водой и между которыми располагаются ионы Al^{3+} , $(\text{OH})^-$ -группы и молекулярная вода.

Образование кристаллов гидроалюминатов кальция в гидротермальных растворах происходит по схеме растворение—кристаллизация. Наличие элементов транспортного переноса вещества в воде и водных растворах щелочей не наблюдалось.

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Понимание механизма твердения позволяет выбрать эффективные способы управления процессами гидратации вяжущих для получения материалов с регулируемыми свойствами. Изучению механизма твердения посвящено много работ. Существуют различные точки зрения на этот вопрос [13, 15, 18, 20, 28, 34, 36, 38, 39]; мы являемся сторонниками кристаллохимической теории твердения, предложенной Ле Шателье и развитой акад. А. А. Байковым и П. А. Ребиндером с сотрудниками. Согласно гипотезе акад. П. А. Ребиндера и проф. Е. Е. Сегаловой, дисперсные структуры, возникающие в конденсационно-кристаллизационных системах в процессе образования новой дисперсной фазы из пересыщенных

растворов, образуются при срастании зародышевых кристалликов новой фазы в пространственный кристаллический каркас [36].

Однако в первую очередь из-за сложности исследований процессов формирования конденсационно-кристаллизационных структур, большинство из которых представляет собой многокомпонентные гетерогенные системы с полиминеральной дисперсной фазой в виде твердых частиц размером 10^{-3} — 1 мкм, какие-либо экспериментально установленные закономерности взаимодействия возникающих при образовании дисперсной структуры кристаллов гидратных новообразований типа ГСК между собой с образованием фазовых контактов срастания до 1967 г. не были известны.

Высказывались лишь предположения о том, что срастание кристаллов происходит при сближении их до очень близкого расстояния, когда начинают действовать силы взаимного притяжения, под влиянием: кристаллизационного давления [34]; химической «сшивки» за счет молекул воды [20, 38]; заполнения зазора между кристаллами насыщенным раствором с последующей кристаллизацией; механических, тепловых и других причин; «склеивания» более крупных кристаллов гидратных фаз так называемым гелем новообразований и др. [21, 38]. Теоретически обосновались возможные значения прочности фазовых контактов срастания, экспериментально определялись на модельных системах значения прочности контактов срастания [34]. Оставалось неизвестным главное: как происходит срастание, какие кристаллы могут срастаться и почему. Отсутствие ответов на эти вопросы не позволяло разработать научно обоснованные методы проектирования оптимальных составов и получения дисперсных структур с заданными свойствами.

Исследования процессов кристаллизации цементных минералов в минерализованных растворах, проведенные нами в 1968—1985 гг., позволили дополнить кристаллохимическую теорию твердения экспериментальными данными; были установлены основные морфологические типы сростков гидратных фаз в твердеющих системах, их содержание, определены законы и условия срастания [13, 42], что позволило уточнить ряд положений механизма формирования кристаллической структуры цементного камня.

Основные элементы конечной микроструктуры цементного камня

Нами были исследованы образцы цементного камня строительных цементов состава $C_3S \approx 49$; $\beta\text{-}C_2S \approx 29$; $C_4AF \approx 11$ и $CS \approx 2\%$ (твердевшего в воде, над водой и без воды), изготовленные В. Н. Юнгом в 1928 г. и хранившиеся в запаянных стеклянных сосудах при комнатной температуре в течение 40 лет.

Основные гидратные фазы представлены $C_4S_5H_5$, $CSH(B)$, C_6S_6H , $C_2SH(B)$, CH_4 и C_2SH_2 . Структура цементного камня плотная, суммарная пористость составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, причем преобладают микропоры радиусом $4 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-1} мкм, удельная поверхность около $1,5 \cdot 10^3$ м²/кг. Электронно-микроскопические исследования свежих сколов образцов цементного камня показали

отсутствие сплошного пространственного кристаллического каркаса при наличии в единице объема системы большого количества «локальных» текстур ограниченной протяженности, образованных различным способом сопряженными кристаллами гидратных новообразований. Преобладают слоистые текстуры, возникающие в процессе ориентированной кристаллизации кристаллов гидратных образований либо на поверхности своих химических и структурных аналогов (гидратов), либо на поверхности кристаллов минералов клинкера.

Интенсивное зарастание пор и межзернового пространства происходит без образования таких текстур, при этом кристаллы и их сростки хаотически располагаются в массе цементного камня. Следует отметить, что в цементном камне многолетнего твердения полностью представлены основные классы (структуры прорастания, вrastания, срастания и друзы) и типы сростков кристаллов гидратных новообразований.

С той же целью нами были исследованы образцы камня тампонажных цементов различного состава и назначения, длительное время твердевших в условиях, имитирующих условия глубоких скважин.

В результате комплексного применения методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), ртутной и сорбционной порометрии (РП и СП) для исследования структуры камня моно- и полиминеральных тампонажных цементов, твердевших в интервале температур 22—300 °С и давлений 0,1—120 МПа, было установлено наличие в качестве элементов структуры кристаллов и сростков гидратных фаз различного типа — прорастания, вrastания, срастания и пр. В зависимости от элементов, образующих цементный камень, были выделены три характерных типа структур, причем для цементного камня, твердевшего при повышенных температурах, характерно ярко выраженное преобладание той или иной структурообразующей фазы, кристаллы и сростки которой почти полностью определяют размер пор в структуре камня и его свойства. Данными рентгеноструктурного, ИК-спектрального и ДТА-анализов нами совместно с В. С. Данюшевским и К. А. Джабаровым было установлено, что такими структурообразующими фазами в цементном камне являются гидросиликаты кальция типа $C-S-H \rightarrow \text{тоберморит} \rightarrow \text{ксонотлит} \rightarrow C_2H(A) \rightarrow C_2SH(C) \rightarrow C_6S_3H \rightarrow C_5S_2H$ (в порядке возрастания размера пор). Наиболее интересны и часто встречающиеся из них фазы $C-S-H$ и другие слабоокристаллизованные минералы тоберморитовой группы, ксонотлит C_6S_3H и деллаит C_6S_2H (фаза Y).

CSH-тип структуры. $C-S-H$ представляют собой наполовину закристаллизованные тобермориты. Основная морфологическая форма — волокна и иглы с предпочтительной ориентацией и сложной структурой, которая не может быть полностью описана структурой тоберморита.

CSH-тип структуры твердения образован псевдогелеобразными кристаллами гидросиликатов минералов тоберморитовой группы

вискерного габитуса и при $\bar{R}_{\text{пор}} \approx 7 \cdot 10^{-3}$ мкм характеризуется прочностью на сжатие до 80 МПа и проницаемостью менее $1 \cdot 10^{-15}$ м². Это — наиболее благоприятный во всех отношениях тип структуры твердения тампонажных цемента (рис. 2.4 а—г на вкладке).

C₆S₆H-тип структуры твердения образован тонкопластинчатыми кристаллами C₆S₆H и при $\bar{R}_{\text{пор}} \approx 10^{-1}$ мкм характеризуется прочностью на сжатие до 60 МПа и проницаемостью около $1 \cdot 10^{-14}$ м². Это — наиболее широко распространенный и также вполне благоприятный тип структуры твердения тампонажных цемента (рис. 2.4, д, е).

C₆S₃H-тип структуры. C₆S₃H (фаза Y) кристаллизуется в виде сдвойникованных коротких призматических кристаллов и сростков различной степени полимеризации. C₆S₃H-тип структуры твердения образован крупными призматическими кристаллами и сростками C₆S₃H (преимущественно) и C₅S₂H. Сростки указанных кристаллов, которые являются основной морфологической формой их стабильного существования в твердеющих системах, были классифицированы нами на четыре вида: I — прорастание, II — врастание, III — срастание, IV — комбинированный. При $\bar{R}_{\text{пор}} = 3$ мкм C₆S₃H-тип структуры твердения характеризуется $\sigma_{\text{сж}} \sim 2,5$ МПа и проницаемостью $\approx 1 \cdot 10^{-11}$ м² (рис. 2.4, ж—и).

Таким образом, основные конечные элементы реальной кристаллической (и прочностной) структуры камня тампонажных цемента, как и всех твердеющих минеральных систем, — сростки кристаллов гидратов различного типа, размера, степени совершенства и других кристаллохимических свойств. Ниже приводятся результаты исследований кристаллов и сростков основных минералов, образующих камень тампонажных цемента, — СН, гипса, ГСЖ и ГАК.

Исследования проводились на моно- и полиминеральных вяжущих материалах, гидратировавшихся и твердевших в интервалах температур 20—600 °С и давлений от атмосферного до 300 МПа в течение 0,5 ч — 40 лет (в том числе в условиях глубоких скважин), на продуктах гидротермального синтеза из механических смесей окислов в воде и водных растворах щелочей и солей, а также на кристаллах и сростках, полученных из насыщенных водных растворов в результате диффузии ионов Ca²⁺, SO₄²⁻, (ОН)⁻ и др.

Изучение контактов срастания кристаллов размером до 10 мкм (проводилось при участии В. В. Илюхина, ИК АН СССР) в реальных твердеющих системах осуществлялось методом электронной микродифракции (ЭМ-7, УЭМВ-100К), сростки кристаллов размером 0,05—0,5 · 10³ мкм исследовались методами рентгеноструктурного анализа по способу Лауэ (стандартные камеры РКОП и РКСО с трубками БСВ-Мо). Применялись также оптическая и электронная микроскопия, рентгеновская ионизационная дифрактометрия (УРС-50ИМ), инфракрасная спектроскопия, элек-

тронография, рентгеновский микроанализ, измерение микротвердости (ПМТ-3) и пр.

Кристаллы и сrostки портландита. Октаэдрические слои портландита — один из основных элементов структуры гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Кроме того, кристаллы и сrostки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, возникая в первые же моменты взаимодействия портландцемента с водой, играют определенную роль в формировании прочностного кристаллического каркаса цементного камня. Портландит кристаллизуется в виде бесцветных или прозрачных кристаллов пластинчатого либо призматического габитуса — гексагональных пластинок или призм по базису $\{0001\}$; в твердеющих системах может присутствовать также в виде сферолитов и кристаллов неопределенной формы из-за стесненных условий роста и коррозии жидкой фазой твердеющих систем (см. рис. 2.2, б). Плотность кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 2230—2240 кг/м³, микрохимический анализ показал наличие 53,5 % Са и следов К, Fe и Si.

Электронно-микроскопические исследования кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показали, что симметрия контуров ступеней роста всегда соответствует симметрии граней (псевдогексагональной) и рост кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает в основном по дислокационной схеме. Дислокационная скульптура граней («бугорки роста» и пр.) способствует образованию сrostков кристаллов.

Поверхностный слой кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сильно дефектен: много пор, микротрещин, сколов и пр., в районах таких макродефектов происходит выделение более мелких кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющих вид гексагональных призм. Установлено, что в свободных условиях роста в избытке жидкой фазы портландит кристаллизуется в виде удлинённых гексагональных призм, а в стесненных условиях — в виде коротких призм и тонких пластинок.

Нами были проведены комплексные исследования кристаллов и сrostков портландита, которые возникали и развивались в различных условиях: в насыщенных растворах CaCl_2 и КОН, при гидратации трехкальциевого силиката и цементов и избытке воды и при нормальной густоте цементного теста.

Портландит как кристаллическая фаза в цементном камне, где он развивается в стесненных условиях, представлен в основном плотно сросшимися по базису (001) тонкими гексагональными пластинами, близкими по типу к двумерным зародышам (0,01—0,1 мкм) с большим преобладанием величины a (b) над c , либо удлинёнными гексагональными призмами, сросшимися по (100) (см. рис. 2.2, б). При исследовании контактов срастания кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по способу Лауэ с каждого из отдельных кристаллов сrostка и с контактной зоны (зоны срастания) в постоянной ориентации снимали лауэграммы, что позволило оценить степень постоянства взаимных ориентировок кристаллов в сrostке. Для определения координатных направлений и обязательной в каждом отдельном случае идентификации кристаллов сrostка снимали лауэграммы качания, по которым определяли периоды идентичности

по осям X, Y, Z; для определения возможных плоскостей и углов срастания строили стереографические проекции сростков.

Для выявления природы срастания кристаллов портландита были изучены сотни различных сростков, полученных указанными способами. Морфологический анализ этих сростков позволил зафиксировать четыре их основных вида: 1) крестовидные (сюда же следует отнести и Г-образные) — структуры прорастания, 2) двойники под углом — структуры врастания, 3) двойники параллельные — структуры срастания, 4) друзья.

Исследование большого количества сростков кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (всего было исследовано около полутора тысяч сростков) позволило установить также семь основных типов их закономерного сочетания (табл. 2.2). Постоянство взаимных ориентировок для исследования типов сростков говорит о том, что сростки кристаллов такого типа закономерны. Наиболее вероятным представляется возникновение таких сростков в процессе образования — роста зародышей двух (нескольких) кристаллических индивидуумов из одной точки или от одной плоскости. Установлено, что закономерные сростки являются преобладающими для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Большинство лауэграмм и микродифрактограмм, снятых в контактной зоне, говорит о том, что кристаллические решетки сопрягающихся кристаллов «накладываются» друг на друга без наличия «контактного шва» — переходной зоны от решетки одного кристалла сростка к решетке другого. Искажения дифракционной картины в зоне сопряжения вызваны наличием дефектов структу-

Таблица 2.2

Плоскости и углы срастания кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$

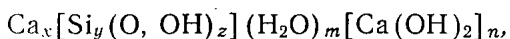
Тип сростка	Характер срастания	Плоскость срастания	Угол срастания α , град	Содержание сростков, % от их общего числа в системе,*		
				1	2	3
I	Врастание	(110)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 1,54$	5,5	44,0	38,10
II	Срастание	(001)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 0$	8,8	24,80	19,40
III	»	(100)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 1,54$	12,2	4,35	5,80
IV	»	(100)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 0,14$	21,2	4,12	3,44
V	»	(100)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = -0,77$	15,9	4,23	18,20
VI	»	(100)	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 0,39$	22,5	8,5	3,46
VII	Прорастание	—	$\widehat{[001]_1 [001]_2} = 0,39$	13,5 100,0	9,7 100,0	11,6 100,0

* 1 — система $\text{KOH}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$; 2 — суспензия C_3S и портландцемента; 3 — на поверхности камня C_3S и портландцемента, $\text{B/T} = 10 : 1$.

ры этой зоны — дислокаций, концентрационных неоднородностей, пор и т. д.

Исследование микротвердости контактной зоны большинства исследованных типов сростков кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показывает, что микротвердость в зоне контакта для закономерных сростков равна или несколько выше таковой для отдельных кристаллов сростка и значительно превышает микротвердость в зоне контакта для редко наблюдаемых незакономерных сростков, для которых характерно наличие большого количества дефектов (дислокации, поры и т. д.) в районе зоны срастания. Такие дефекты снижают микротвердость в зоне контакта незакономерных сростков и, очевидно, прочность твердеющей системы в целом.

Кристаллы и сростки ГСК. Кристаллы и кристаллические сростки ГСК, различающиеся по составу, размеру и степени совершенства, обозначаются следующей формулой:



где h, y и $z > 0$; m и $n \geq 0$.

Являясь продуктами реакций гидратации (гидролиза) силикатных минералов клинкера, они составляют до 85 % массы камня тампонажных цементов и обуславливают его основные технологические свойства: прочность на сжатие и растяжение, проницаемость, долговечность и т. д.

Получение их в виде достаточно крупных монокристаллов обычно затруднено ввиду очень малой растворимости, склонности к образованию твердых растворов и узкой области термодинамической стабильности. Методами гидротермального синтеза нами были получены монокристаллы и сростки кристаллов ГСК, пригодные для прямых рентгеноструктурных исследований, из них $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ (фаза Y), $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ (кальциевый хондродит (см. рис. 2.2, а). $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$, C_2SH (B) были получены впервые. Идентификация и изучение структуры ГСК осуществлялись нами совместно с лабораторией рентгеноструктурного анализа Института кристаллографии АН СССР.

Исследования закономерностей образования кристаллов и кристаллических сростков ГСК проводились на моно- и полиминеральных вяжущих материалах, гидратированных и твердевших в широких интервалах температуры, давления и времени в жидких фазах различной степени минерализации.

Систематический анализ продуктов гидратации цемента методами оптической и электронной микроскопии показал, что в реальном цементном камне представлены те же типы сростков, что наблюдаются и в продуктах гидротермального синтеза, а исследования сростков кристаллов ГСК в камне тампонажных цементов методом электронной микродифракции показали полную идентичность характера сопряжения в контактной зоне с таковым для кристаллов ГСК, полученных гидротермальным способом. Это позволяет переносить результаты исследований более крупных кри-

сталлов ГСК на более мелкие, характерные для реальных твердеющих систем.

В результате исследования большого количества кристаллов ГСК установлено, что их морфологические формы стабильного существования — как отдельные кристаллы, так и всевозможные сростки — двойники, тройники, друзы и т. д. (рис. 2.5 на вкладке). Преобладающими формами кристаллов ГСК являются короткие пластинки и призмы (см. рис. 2.2, а), микротвердость которых лежит в пределах 20—50 МПа. По особенностям структуры контактной зоны (зоны срастания) все исследованные сростки кристаллов ГСК были классифицированы на четыре больших вида: 1 — проращение, 2 — вращение, 3 — срастание, 4 — комбинированный.

Постоянство направлений оптических осей в сростках ГСК для типичных представителей этих видов говорит о правильности этой классификации.

Установлено, что большинство исследованных сростков закономерны: срастание осуществляется по периклиновому и манебахскому законам, имеется полисинтетическое двойникование и образование параллельных сростков. **Периклиновый закон** справедлив, когда двойниковая ось проходит по $[010]$, а срастание идет по плоскости $(h0l)$, имеющей ромбическое сечение по линиям пересечения с гранями (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$. На лауэграммах отдельных кристаллов сростка зональные кривые совпадали, что возможно лишь в том случае, когда плоскости (001) обоих кристаллов параллельны (в данном случае (001) — плоскость срастания), а угол между осями $[100]$ кристаллов сростка $\alpha = 1,72 \text{ рад} = \beta, \gamma$ элементарной ячейки ($\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$). В результате направление $[100]$ одного кристалла сростка совпадает с направлением $[010]$ другого и сросток можно описать как двойник с осью $[010]$ и плоскостью срастания (001) , т. е. как аналог периклинового закона срастания. Периклиновый закон срастания является основным для большинства исследованных сростков кристаллов различных гидросиликатов кальция (табл. 2.3).

Манебахский закон срастания справедлив, когда ось двойникования проходит нормально к плоскости (001) , являющейся плоскостью срастания. Наличие такого закона хорошо проявляется на лауэграммах сростков, снятых в направлении вдоль нормали к плоскости (001) , когда видна симметрия двойной оси.

Изложенное выше хорошо подтверждается исследованиями сростков кристаллов гидросиликатов кальция методом электронной микродифракции. Лауэграммы (см. рис. 2.5) и микродифрактограммы контактной зоны говорят о простом наложении кристаллических решеток сопрягающихся кристаллов, что обусловлено, как и для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, возникновением этих сростков в процессе зародышеобразования, а не при срастании «взрослых» кристаллов. Образование таких сростков происходит при отложении на грани кристалла ионов определенного размера и формы в двойниковом положении, при одностороннем механическом воздействии на кри-

Таблица 2.3

Плоскости и углы срастания кристаллов гидросиликатов кальция состава $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза Y)

Характер срастания	Плоскость срастания, двойниковая ось	Угол срастания, рад	Содержание, % от общего числа исследованных сростков
Прорастание	(001), [010]	$[100]_1 \wedge [100]_2 = 1,72 = \beta, \gamma$ (периклиновый закон срастания)	60,36
Врастание	(001), [010]	$[100]_1 \wedge [100]_2 = 1,72 = \beta, \gamma$ (периклиновый закон срастания) $[100]_1 \wedge [100]_2 = 0,86$	23,59
Срастание	(001), [010]	$[100]_1 \wedge [100]_2 = 1,72 = \beta, \gamma$ (периклиновый закон срастания)	16,05 $\Sigma = 100,00$

сталл (двойники скольжения) или от «бугорков роста». Последнему способствует сильно дислокационная скульптура граней кристаллов гидросиликатов кальция, когда ступени роста имеют форму пластин, чешуек или «бугорков роста». Это подтверждается результатами исследований поверхности кристаллов и сростков гидросиликатов кальция методом платиноугольных реплик, показавшими, что для кристаллов гидросиликатов кальция характерна слоистая структура ближнего (для индивидуальных кристаллов сростка) и дальнего (образование текстур, ориентированная кристаллизация) порядка.

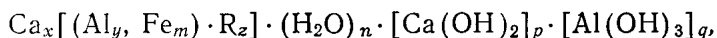
Измерения микротвердости в зонах контакта различного типа сростков кристаллов ГСК показали, что примерно в 85 % случаев она равна или даже превышает микротвердость отдельных кристаллов, образующих сростки. В среднем микротвердость в зоне контакта сростков типа прорастания составляет 46, типа врастания — 35 и типа срастания — 38 МПа. Микротвердость же довольно редко встречающихся случайных (незакономерных) сростков в зоне контакта была, как правило, намного ниже, чем микротвердость отдельных кристаллов сростка.

Легкому возникновению сростков кристаллов ГСК, образующихся при твердении портландцемента, благоприятствует тот факт, что большинство из них структурно подобны (см. табл. 2.1). Это обуславливает тождественность или близость геометрической

конфигурации их элементарных ячеек и, очевидно, является основной причиной возникновения между ними прочных фазовых контактов срастания.

Таким образом, основной морфологической формой кристаллов ГСК в твердеющем цементном камне являются закономерные сростки четырех основных типов: прорастания, врастания, срастания и комбинированного. Возникновение таких сростков происходит в период пересыщенного состояния системы при образовании зародышей кристаллов гидратных фаз с размером сопрягающихся кристаллов $\leq 10^{-5}$ см. Необходимым условием срастания кристаллов ГСК является также близость их внутреннего строения.

Кристаллы и сростки ГАК. Кристаллы и кристаллические сростки различных фаз гидроалюминатов, гидроферритов и гидроалюмоферритов кальция (ГАК, ГФК и ГАФК), а также ряда комплексных соединений на их основе — гидрокарбоалюминатов, гидросульфалюминатов и гидрохлоралюминатов кальция (ГКАК, ГСАК и ГХАК) и т. д. — в виде индивидуальных фаз, механических смесей и твердых растворов, различаясь по составу, размеру, степени совершенства кристаллической структуры и количеству той или иной фазы в массе цементного камня, обозначаются следующей общей формулой:

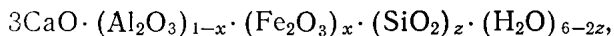


где x, y , и $z > 0$; m, n, p , и $q \geq 0$; $\text{R} = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Cr}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ и др.

Являясь продуктами гидратации (гидролиза) алюминатных и алюмоферритных минералов клинкера, кристаллы и их сростки составляют обычно до 25 % массы цементного камня (в специальных видах цемента — до 90 %), и на определенных стадиях гидратации, особенно в ранние сроки, определяют основные технологические свойства цементного раствора и формирующегося на его основе цементного камня.

Результаты наших исследований и анализ известных данных по указанным соединениям позволили установить, что при всем их многообразии в процессах формирования прочностной структуры цементного камня так или иначе принимают участие кристаллы и кристаллические сростки практически двух структурных типов — гексагонального (подавляющее большинство) и кубического. Исключение составляет ромбический гидроалюминат $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$, образующийся при высоких температурах и давлении.

Кубический тип представляют кристаллы ГАК состава C_3AH_6 (см. рис. 2.2, в) и ГФК состава C_3TF_6 , а также гидрогранатов:



где $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq z \leq 3$.

Остальные из упомянутых соединений (более 30) относятся к гексагональному типу. Получение «чистых» индивидуальных фаз ГАК и соединений на их основе, как и для ГСК, сопряжено с большими трудностями, поэтому до сих пор однозначно не опреде-

лены их кристаллическая структура (кроме C_3AN_6) и основные свойства.

Методом гидротермального синтеза в интервале температур 90—600 °С и давлений 0,1—270 МПа на основе минералов и окислов нами были получены монокристаллы и кристаллические сростки ГАК, ГФК и ГАФК основных структурных видов (гексагонального, кубического и ромбического) размером до $2 \cdot 10^3$ мкм. Также был получен ряд монокристаллов фаз $Ca-Na$ (гидроалюминаты, гидроалюмоферриты и комплексные соединения), которые однозначно идентифицировать не удалось. Кроме того, были исследованы кристаллы и кристаллические сростки ГАК и ГАФК в цементном камне 40-летнего твердения — продуктах гидратации C_3A и $CAAF$ (в суспензиях 10:1 и 25:1 и тесте) при температурах 20 и 100 ± 5 °С.

Сравнение сростков кристаллов ГАК в продуктах гидротермального синтеза и в массе цементного камня выявляет полную их идентичность. По особенностям строения зоны срастания все сростки кристаллов ГАК и соединений на их основе, как $Ca(OH)_2$ и ГСК, разделены нами на четыре типа: прорастания, вrastания, срастания наложением по базису (0001) и комбинированный.

Наибольший интерес в связи с формированием прочностной структуры цементного камня представляют псевдометастабильные гексагональные пластинчатые ГАК состава $C_{1-4}AN_{7-19}$ с периодом идентичности $I=5,74$ Å. Базисные сростки этих кристаллов по (0001) являются основной морфологической формой их стабильного существования в массе цементного камня. Об этом свидетельствуют электронно-микроскопические исследования поверхности монокристаллов и сростков этих ГАК, проведенные нами при участии проф. Л. Г. Шпыновой.

Механизм возникновения и роста кристаллов и сростков гексагональных ГАК и соединений на их основе, очевидно, дислокационный — гексагональная симметрия ступеней роста кристалла дублирует симметрию грани. В цементном камне эти ГАК обычно представлены пакетами и текстурами ограниченной протяженности из сростков по базису (0001) гексагональных кристаллов — пластин размером около 10^{-1} мкм. Поры и другие макродефекты на их поверхности, как правило, заполнены отдельными кристаллами C_3AN_6 и удлиненными гексагональными призмами ГАК состава $C_{1-4}AN_{7-19}$, которые возникли и развивались в избытке жидкой фазы и в более свободных условиях роста.

Были также исследованы закономерности процессов срастания гексагональных кристаллов ГАК с периодом идентичности $I=5,7$ Å. Данные кристаллы относятся к одному структурному типу, имеют одинаковые константы кристаллической решетки a и b в плоскости базиса и различаются только параметром c . Эта структурная аналогия и обуславливает возможность активного взаимодействия между собой зародышей кристаллов указанных фаз с образованием сростков. Характерно, что срастание в этом случае происходит, как правило, по плоскости базиса (0001). Количество срост-

ков такого типа в твердеющих системах может достигать 80—90 %.

Для изучения закономерностей срастания нами был применен метод электронной микрофракции, позволяющий изучать контактные участки зоны срастания кристаллов размером около 10^{-1} мкм непосредственно в цементном камне. Этот метод позволяет также получать дифракционную картину зоны контакта, что дает возможность точно идентифицировать фазу. Электронно-графическая диагностика соединений типа гексагональных ГАК облегчается ввиду преимущественно параллельной ориентации их базисных плоскостей относительно плоскости подложки, что позволяет ограничиться определением периодов решетки для рефлексов hkO .

Методика эксперимента состояла в нахождении типичного сростка кристаллов ГАК и получении характеристических микродифрактограмм от каждого из кристаллов сростка и в зоне их срастания. Затем по известным формулам определяли периоды атомной решетки, индизировали электронограммы и определяли плоскости и углы срастания.

Проведенные исследования, как и в случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ГСК, показали наличие определенных закономерностей пространственного сочетания кристаллов ГАК: углы срастания у большинства исследованных сростков составляют $\approx 0,4$ рад и, кроме того, кратны 0,2.

Подтверждением наличия определенных закономерностей срастания гексагональных ГАК является также то, что для них характерна близость параметров решетки отдельных кристаллов сростка и контактной зоны, например, 11,43; 10,98 и 11,11 Å соответственно. Это говорит о том, что срастание таких кристаллов идет по схеме Руайе—Фриделя вдоль плоских сеток, идентичных по форме и примерно равных по размерам. Возможность срастания при этом может быть определена величиной

$$\Delta = (a_1 - a_2)/a_1,$$

где a_1 и a_2 — параметры решеток в плоскости сопряжения, характеризующей степень их различия в срастающихся кристаллах.

Величина Δ при закономерном срастании не должна превышать 15 % (в нашем случае для ГАК и соединений на их основе она обычно не превышала 5 %). Следует подчеркнуть, что, как и в случае ГСК, в процессе формирования прочностной структуры цементного камня легкому возникновению закономерных сростков между различными фазами ГАК, ГАФК, ГКАК, ГСАК и других аналогичных соединений способствует то, что все они кристаллохимически подобны.

Таким образом, основной морфологической формой кристаллов ГАК и ряда комплексных соединений на их основе (ГАФК, ГКАК, ГСАК, ГХАК и др.) в твердеющем цементном камне являются закономерные сростки четырех основных типов: прорастания, вкрапления, срастания наложением (основной тип для гексагональных фаз) и комбинированного.

Возникновение таких сростков происходит в начальные моменты гидратации в период сильно пересыщенного состояния твердеющей системы при образовании зародышей кристаллов указанных фаз. Необходимыми условиями закономерного срастания кристаллов являются их кристаллохимическая аналогия и размер не более 10^{-1} мкм.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Широкий диапазон условий, в которых работают тампонажные растворы, исключает применение одного, универсального тампонажного раствора, удовлетворяющего требованиям качественного цементирования скважин для всех случаев. Однако наличие во всех этих случаях, в сущности, одной и той же физико-химической твердеющей системы «минеральное вяжущее — жидкая среда» и конечного продукта твердения — цементного камня, который должен всегда удовлетворять одним и тем же требованиям (быть малопроницаемым, прочным, долговечным и т. д.), позволяет предположить, что основные положения механизма формирования прочностной структуры такого цементного камня для всех случаев также должны быть идентичными.

Результаты проведенных работ [1, 10—13, 29, 41, 42] позволяют нам сделать некоторые теоретические обобщения, касающиеся механизма и регулирования процессов твердения тампонажных материалов на основе минеральных вяжущих. По нашему мнению, основную роль при формировании их прочностной структуры играют процессы кристаллохимического взаимодействия образующихся «запрограммированных» гидратных фаз между собой и минералами исходного вяжущего, т. е. процессы гидратационного срастания кристаллов. Прочностная кристаллическая структура тампонажных цементов представляет каркас из локальных, сравнительно крупных (до 100 мкм) закономерных сростков, отдельных индивидуальных кристаллов гидратных фаз и их агрегатов (текстур), базирующихся в межзерновом пространстве и на гидратирующихся зернах исходного вяжущего. Каркас в точках фазовых контактов связан так называемым «гелем» гидратных новообразований (микрзародыши закономерных сростков, индивидуальных кристаллов и их агрегатов размером менее 10^{-1} мкм).

В соответствии с кристаллохимическим механизмом формирования прочностной структуры цементного камня прочность твердеющей системы определяется в основном числом фазовых контактов срастания между кристаллами гидратных новообразований в единице объема твердеющей системы [36]. Число сростков в единице объема и их свойства зависят от многих факторов — фазового состава гидратов, размера срастающихся кристаллов, количества активных кристаллизационных центров в системе, величины пересыщения и вязкости жидкой фазы и т. д., все эти факторы, в свою очередь, зависят от вида и степени минерализации среды затво-

рения. Вывод о том, что интенсивно могут срастаться лишь кристаллы близкого структурного типа «зародышевых» размеров 10^{-2} — 10^{-1} мкм, обладающие способностью к дальнейшему росту, предопределяет выбор активных кристаллохимических интенсификаторов твердения (КИТ) для направленного регулирования процессов кристаллизационного структурообразования в дисперсных структурах твердения.

КИТ должны быть стабильными в данных условиях твердения, представлять структурные и химические аналоги основной массы кристаллов гидратных новообразований, возникающих и являющихся стабильными (долговечными) при твердении данного тампонажного цемента; иметь размер 10^{-2} — 10^{-1} мкм, желателен низкий габитус и обладать ярко выраженной способностью к дальнейшему интенсивному росту, т. е. срастанию. Эти положения, выдвинутые нами еще в 1968—1971 гг., в настоящее время нашли признание у специалистов-цементников и широко внедряются ими на практике (вместо КИТ введено название «крент-кристаллизационный компонент» [28]).

Установление закономерностей химического взаимодействия кристаллов минералов цементного камня при различных условиях твердения позволило сформулировать основы кристаллохимического регулирования процессов твердения тампонажных цемента. Основной принцип такого регулирования — увеличение объема стабильной кристаллической фазы (сростки и индивидуальные кристаллы) в твердеющей системе, когда степень гидратации и, следовательно, количество гидратов еще малы.

На практике этого можно достичь двумя путями: 1) дополнительным введением в систему твердеющего тампонажного цемента «готовых» микрокристаллов природных или синтетических гидратных фаз (в частности, гидросиликатов кальция или их составляющих CaO и SiO_2); 2) созданием условий для самопроизвольного возникновения таких гидратных фаз в твердеющей системе. В последнем случае возникающие КИТ предельно стабильны и не претерпевают с течением времени фазовых и деструктивных превращений, что благоприятно сказывается на прочности и долговечности цементного камня. Представляло интерес проследить влияние КИТ типа ГСК и их составляющих (в первую очередь) на кинетику структурообразования и свойства твердеющих систем в ранние (стадия раствора) и поздние (в цементном камне) сроки.

Регулирование процессов структурообразования в ранние сроки твердения

Изучалось влияние КИТ (кристаллы гидросиликатов кальция ГСК-1, ГСК-2, ГСК-3 и их составляющие). Был использован клинкер следующего минералогического состава (%): 62,1 C_3S ; 15,8 $\beta\text{-C}_2\text{S}$; 4,6 C_3A ; 13,10 C_4AF ; 2,88 MgO . При помоле к клинкеру добавляли 3 % полуводного гипса, удельная поверхность цемента

составляла 300 м²/кг. Нормальная густота цементного теста 30 %. В качестве КИТ применяли три вида гидросиликатов кальция — ГСК-1, ГСК-2 и ГСК-3. Первые два представляют собой метастабильные гидросиликаты кальция, синтезированные из насыщенных водных растворов извести и кремнекислоты при температуре 20±±5 °С.

Равные количества насыщенных растворов сливали в кристаллизатор, тщательно перемешивали и оставляли на 1—10 сут. Осадок, полученный таким способом, применяли в двух состояниях: в мокром виде (суспензия с В/Т=3÷5) и в сухом виде (отфильтрованный и высушенный при комнатной температуре продукт с влажностью порядка 60—80 %). После выдерживания в кристаллизаторе в течение суток продукт (ГСК-1) представлял собой низкоосновный ($\text{CaO/SiO}_2=0,8\div1,4$) метастабильный гидросиликат кальция с размером кристаллов порядка 10^{-3} — 10^{-2} мкм; после выдерживания в течение 10 сут продукт (ГСК-2) представлял собой аналогичный гидросиликат кальция с размером кристаллов 10^{-2} — 10^{-1} мкм.

Особенностью ГСК-1 и ГСК-2 является способность к росту составляющих их кристаллов, что делает их активными центрами кристаллизации в твердеющей системе. ГСК-3 представляет собой гидросиликат кальция, полученный гидротермальной обработкой в течение 10 ч при 175 °С и 0,8 МПа смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и аморфного кремнезема ($\text{C/S}=1$). Размер кристаллов ГСК-3 порядка 0,1—1,0 мкм. Фазовый состав ГСК-1, 2, 3 дан в табл. 2.4. Изучалось также влияние таких кристаллохимических модификаторов твердения, как составляющие гидросиликатов кальция CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 (аморфная, кремнегель, кристаллическая, аэросил), смеси различных форм CaO и SiO_2 в различных соотношениях и минерализованных средах и др.

Указанные вещества вводились в систему в количестве 0,1—3 % от массы цемента различными способами: сухим, когда добавки в виде порошка перемешивали с сухим цементом до получения однородной смеси, которую после этого затворяли водой (I); мокрым, когда добавки в виде порошка вводили в цементное тесто спустя 3—5 мин (II) и 1 ч (III) после его приготовления.

Введение добавок ГСК тремя способами имело целью проследить их влияние на формирование структуры твердеющей системы при разной степени гидратации исходных фаз, т. е. с различными размерами кристаллов возникающих гидратных новообразований.

Исследование сростков ГСК-1, 2, 3 в различных жидких фазах и в реальных твердеющих системах позволяет предположить следующий механизм их регулирующего влияния (рис. 2.6, а):

а) кристаллы ГСК могут являться прямыми кристаллизационными центрами для фаз близкого структурного типа (I);

б) они могут служить ориентирующей подложкой для всех новообразований, возникающих в системе (II);

Данные рентгеноструктурного, электронно-графического и ИК-спектрального анализов ГСК-1

Вид ГСК	Рентгеноструктурный анализ*			Электронно-графический анализ**				ИК-спектроскопия***		Средний размер кристаллов, мкм
	$d/n, \text{\AA}$	$I, \%$	Фаза	$r_k \cdot 10^{-3}, \text{мкм}$	$d_k, \text{\AA}$	$I, \%$	Фаза	$\lambda_{\text{max}} \cdot 10^{-4}, \text{мкм}^{-1}$	Пропускание, %	
ГСК-1	3,03	100	CSH(B), CC	5,57	3,03	100	CSH(B)	460	76	$10^{-3}—10^{-2}$
	2,80	10	CSH(B)	6,01	2,81	20	CSH(B)	875	94	
	2,62	10	CH	9,23	1,83	10	CSH(B)	970	70	
	2,50	10	C ₄ S ₅ H ₅ CC					1040	67	
	2,28	15	C ₄ S ₅ H ₅ , CC					1425	88	
	2,08	8	C ₄ S ₅ H ₅ , CC					1630	86	
	1,91	10	CC					3440	60	
	1,87	8	CC							
ГСК-2	3,25	10	C ₆ S ₆ H	4,80	3,52	100	C ₄ S ₅ H ₅	460	46	$10^{-2}—10^{-1}$
								485	54	
	3,03	12	CSH(B), CC	5,50	3,07	40	C ₄ S ₅ H ₅	660	73	
								720	70	
	2,81	100	C ₄ S ₅ H ₅	6,01	2,81	10	C ₄ S ₅ H ₅	756	76	
								875	54	
	2,63	10	CH	8,28	2,04	20	C ₆ S ₆ H	970	27	
								1460	25	
ГСК-3	1,99	50	C ₄ S ₅ H ₅	9,18	1,84	5	CSH(B), C ₄ S ₅ H ₅ , C ₆ S ₆ H	1636	62	$10^{-1}—1,0$
								3445	75	
	1,62	15	C ₄ S ₅ H ₅ , CC	10,12	1,67	5	C ₄ S ₅ H ₅			
	3,24	6	C ₆ S ₆ H	4,80	3,52	100	C ₄ S ₅ H ₅	453	26	
	3,03	15	CSH(B), CC	5,50	3,07	60	C ₄ S ₅ H ₅	663	60	
	2,80	100	C ₄ S ₅ H ₅ , CSH(B)	6,42	2,63	20	CH	720	58	
	2,62	8	CH	7,90	2,14	40	C ₄ S ₅ H ₅	756	70	
								875	53	
ГСК-3	1,99	55	C ₄ S ₅ H ₅ , S	9,18	1,84	30	CSH(B), C ₄ S ₅ H ₅	970	15	
	1,62	15	C ₄ S ₅ H ₅ , CC	10,00	1,69	20	CH	1440	35	
				11,11	1,52	10	CC	1635	58	
				11,34	1,49	10	CH	3445	34	

* Излучение CuK_α, Ni-фильтр (УРС-50 ИМ).** $\varphi=0, U_{\text{уск}}=50$ кВ, $\lambda L=16,9 \cdot 10^3$ А·мкм (УЭМВ-100).*** Метод дисков (KBr), $p=1000$ МПа, (UR-10).

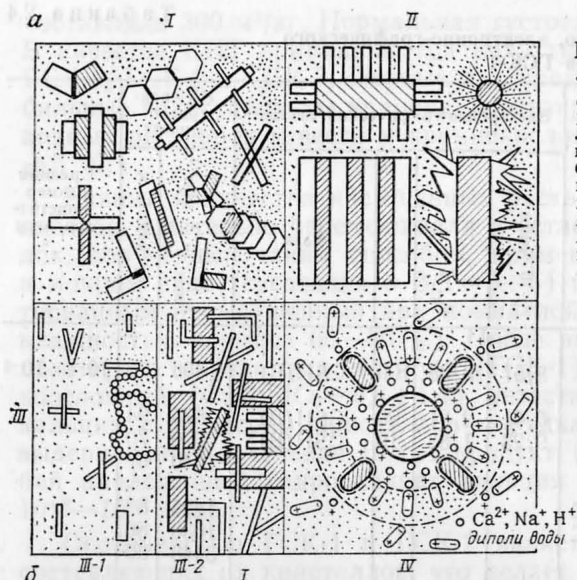
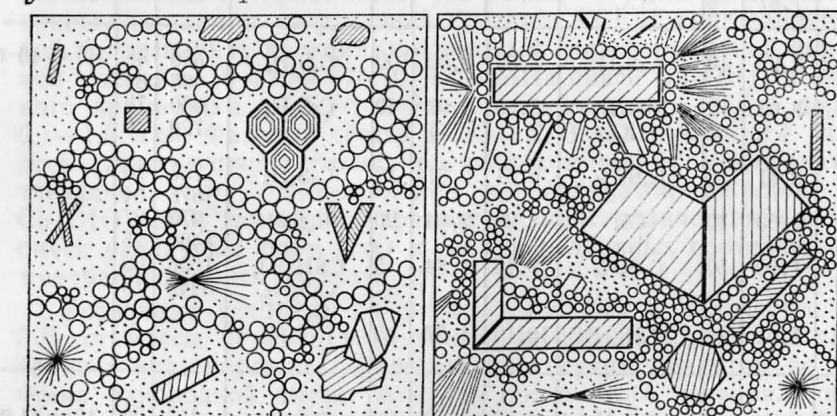


Рис. 2.6. Влияние кристаллов ГСК на твердение:

а — в ранние сроки: *I* — центры кристаллизации, *II* — подложки, *III* — дополнительная кристаллическая фаза (*III-1* — без добавки, *III-2* — с добавкой), *IV* — структурирующие центры; *б* — в поздние сроки: *I* — система без добавок ГСК, *II* — ГСК как структурирующие и армирующие элементы



в) они увеличивают концентрацию кристаллической фазы новообразований в твердеющей системе, когда степень гидратации еще мала (*III*);

г) кристаллы ГСК могут активно структурировать твердеющую систему — на них могут адсорбироваться субмикрорекристаллические частички возникающих новообразований, которые будут определенным образом ориентироваться электрическим полем кристаллов ГСК (*IV*);

д) кристаллы ГСК ускоряют реакции гидратации в целом за счет отвода возникающих продуктов (ионы, комплексы и т. д.) из зоны реакции;

е) кристаллы ГСК чисто механически «армируют» систему.

Так как размеры и способность к срастанию кристаллов ГСК-1, 2 и 3 различны, то и характер их влияния на твердеющую систему будет также различен.

Кинетика кристаллизационного структурообразования в ранние сроки твердения изучалась по нарастанию пластической прочности (остаточное предельное напряжение сдвига) формирующейся структуры.

Установлено, что КИТ типа ГСК-1, 2, 3 обладают сильным регулирующим влиянием на кинетику формирования кристаллизационных структур твердения. Наибольшую эффективность при применении показали добавки кристаллов ГСК-2 размером 10^{-2} — 10^{-1} мкм, которые вводились в систему, содержащую продукты гидратации (время предварительной гидратации цемента составляло 1—60 мин). Так, пластическая прочность, начиная с конца второго и до конца третьего периода, для концентраций ГСК-2, равных 3, 1 и 0,1 % от массы цемента, возрастает соответственно от 1,8 до 3,35, от 1,0 до 4,58 и от 1,0 до 12,5 МПа (пластическая прочность цемента без добавок кристаллов ГСК-2 за это же время возрастает от 1,0 до 6,5 МПа, т. е. прочность твердеющей системы с добавкой кристаллов ГСК-2 всегда выше, чем без добавок).

Добавка кристаллов ГСК-3 приводит к меньшему эффекту, чем введение кристаллов ГСК-2, так как с увеличением размера кристаллов возрастает их термодинамическая стабильность и уменьшается свободная энергия. Оптимальная концентрация ГСК-3 — 3 % от массы цемента.

Во всех случаях, когда кристаллы ГСК-2 и ГСК-3 вводились в систему, в которой уже было накоплено большее или меньшее количество гидратных фаз (через 1 ч после затворения), эффект их упрочняющего влияния оказывался наибольшим.

С целью установления характера изменения состава жидкой фазы, которым сопровождается увеличение пластической прочности системы при добавке КИТ, параллельно исследовалось изменение концентраций CaO , SiO_2 , а также pH в жидкой фазе суспензий с $\text{B/T}=5$, содержащих указанные выше добавки. Установлено, что под влиянием добавок кристаллов ГСК содержание CaO в жидкой фазе увеличивается, а SiO_2 — снижается (ГСК-3, например, понижает содержание SiO_2 в 9 раз); при этом pH жидкой фазы твердеющих систем с добавками ГСК выше, чем без добавок. Аналогичное влияние (хотя и в меньшей степени) на процесс упрочнения оказывают и КИТ на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 .

Таким образом, установлено, что условиями высокой эффективности интенсифицирующего влияния КИТ на твердение цементного раствора являются их размер и способность к дальнейшему росту. Наибольшую эффективность при применении показали КИТ типа ГСК-2 размером 10^{-2} — 10^{-1} мкм, которые вводились в систему, содержащую продукты гидратации (время предварительной гидратации цемента составляло 3—60 мин).

Регулирование процессов формирования кристаллической структуры в цементном камне. Исследовалось влияние КИТ типа

ГСК-1, 2 и 3 и их составляющих на кинетику структурообразования в сроки твердения от 0,5 до 90 сут по нарастанию прочности на сжатие в образцах $(1,41 \times 1,41 \times 1,41) \cdot 10^{-2}$ м из цементного теста 1:0 и из раствора 1:3 в условиях естественно-влажного твердения (22 ± 2 °С) и гидротермального твердения при температуре около 90 °С по режиму $(5,4-28,8-5,4) \cdot 10^3$ с.

Установлено, что в более поздние сроки твердения (до 90 сут с момента затворения) КИТ типа ГСК-1, 2 и 3 также приводят к воспроизводимому повышению прочности цементного камня. Механизм действия добавок кристаллов ГСК оказывается несколько иным — причиной продолжающегося их положительного влияния являются изменения в структуре твердеющей системы, которые возникли на стадии пластического состояния и продолжают оказывать свое влияние на процессы формирования структуры уже в цементном камне.

В поздние сроки твердения также сохраняется различие в действии кристаллов ГСК, обусловленное их разными размерами и способностью к росту. К этому времени кристаллы ГСК в системе покрыты более или менее плотным слоем гидратных новообразований. В зависимости от размера кристаллов ГСК характер таких диффузных оболочек различен — мелкие кристаллы ГСК-1 в меньшей степени могут структурировать соизмеримые по величине частицы новообразований, чем более крупные кристаллы ГСК-2 и ГСК-3. Вместе с тем кристаллы ГСК-3, полученные в гидротермальных условиях, активно структурируя диффузную оболочку, в меньшей степени выполняют функции центров кристаллизации, чем способные к дальнейшему росту кристаллы ГСК-2. Следовательно, в условиях формирования прочностного гелекристаллического каркаса в цементном камне кристаллы ГСК-2 имеют некоторые преимущества перед кристаллами ГСК-1 и ГСК-3 и должны оказывать более эффективное упрочняющее влияние на твердеющую систему (рис. 2.6, б).

Результаты физико-механических испытаний прочности образцов камня на сжатие подтверждают изложенное. В условиях естественно-влажного твердения при 22 ± 2 °С добавки кристаллов ГСК способствуют повышению прочности образцов в возрасте 1—28 сут на 15—25 %, причем наиболее эффективной также оказалась добавка кристаллов ГСК-2, вводимая в количестве 1 % от массы цемента. Прочность на сжатие образцов с добавками кристаллов ГСК, подвергнутых тепловлажностной обработке, во всех случаях выше прочности образцов без добавок. Наиболее эффективна при применении также добавка кристаллов ГСК-2, которая при введении в тесто 1:0 в количестве 0,1; 1 и 3 % способствует повышению прочности к 28 сут на 12,5; 22 и 32,5 % соответственно, а при введении в раствор 1:3 в количестве 3 % от массы цемента повышает прочность образцов почти в 2 раза сразу после пропаривания и примерно в 1,5 раза спустя 28—30 сут с момента затворения.

С целью дальнейшего выяснения влияния размера и степени термодинамической стабильности КИТ типа ГСК на кинетику структурообразования в более широком интервале размеров кристаллов в качестве КИТ были использованы также кристаллы ГСК следующих видов: ГСК-4 размером ≈ 10 мкм, фазы $C_6S_3H-C_2SH(C)$; ГСК-5 размером 100—200 мкм, фаза C_6S_3H ; ГСК-6 размером ≤ 40 мкм, измельченные до прохождения через сито 20 000 отв/см² монокристаллы C_6S_3H . Установлено, что оптимальный с точки зрения повышения прочности твердеющих систем размер кристаллов гидросиликатов кальция в КИТ находится в пределах $0,5 \cdot 10^{-2}$ — $0,5 \cdot 10^{-1}$ мкм. Применение КИТ с кристаллами ГСК большого размера (ГСК-4, ГСК-5, ГСК-6) снижает прочность твердеющей системы.

Результаты идентификационно-качественного анализа образцов цементного камня с добавками КИТ типа ГСК и их составляющих говорят об изменении фазового состава систем с добавками кристаллов ГСК по сравнению с таковым для системы без добавок — о появлении дополнительного количества хорошо закристаллизованных минералов ряда ксонотлит—гиллебрандит—тоберморит, упорняющих структуры твердения.

Данные электронно-микроскопических исследований поверхности образцов цементного камня с добавками кристаллов ГСК говорят о ярко выраженном кристаллическом характере структуры, характеризующейся наличием большого числа сростков в единице объема твердеющей системы.

Исследование поровой структуры образцов цементного камня с добавками кристаллов ГСК методом ртутной порометрии показало, что наиболее плотной структурой через 1 сут обладают образцы с добавками ГСК-2 и ГСК-3: 2—4 % капиллярных макропор с $r > 10^{-1}$ мкм между малогидратированными зернами клинкера, гидратными новообразованиями, $Ca(OH)_2$ и продуктами перекристаллизации; 30—40 % пор с $r = 4 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ мкм в субмикрорекристаллической массе псевдогеля.

Максимальную плотность в возрасте 28 сут имеет структура образцов с добавками 1 % ГКС-2: 1,2 % капиллярных пор размером $1,0 \text{ мкм} > r > 0,1 \text{ мкм}$; 39,5 % микропор с $0,1 \text{ мкм} > r > 0,01 \text{ мкм}$ между отдельными кристаллами гидратов и их сростками; 53,5 % пор с $0,01 > r > 4 \cdot 10^{-3}$ мкм субмикропор в так называемом геле гидросиликатов кальция.

Сопоставление общего количества макро- и микропор в разные сроки твердения свидетельствует о том, что введение КИТ способствуют уплотнению структуры образцов по сравнению со структурой образцов из цемента без КИТ, причем максимальная плотность структуры (с ГСК-2) соответствует максимальной прочности на сжатие. Таким образом, максимальную эффективность упрочнения цементного камня показывают КИТ типа ГСК-2 с размером кристаллов 10^{-2} — 10^{-1} мкм, введенные в систему, твердеющую в гидротермальных условиях. Аналогично, хотя и в меньшей степени, действуют КИТ на основе CaO и SiO_2 .

Добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ во всех случаях повышает прочность (при концентрации 0,1 % прочность к 28 сут повышается примерно на 30 %); к таким же результатам приводит добавка кристаллического SiO_2 ; добавка SiO_2 -геля только при концентрации 0,1 % от массы цемента незначительно упрочняет систему. Оптимальные концентрации SiO_2 -аэросила — 0,5 и 1 % от массы цемента (они упрочняют систему примерно на 20—30 %). Комбинированные добавки — механические смеси CaO и кристаллический SiO_2 в количестве 0,1; 1 и 3 % от массы цемента и с молярным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1, 2:1, 1:2, 1:5$ и $1:9$ почти во всех случаях эффективны. Оптимальной концентрацией добавки для 12 ч с момента затворения является 0,1 и 1,0 % с $\text{C}/\text{S} = 1:1$, для более поздних сроков (28 сут) — 1 и 3 % с $\text{C}/\text{S} = 1:1, 2:1, 1:5$ и $1:9$. Добавка в виде механической смеси CaO и SiO_2 -аэросила оптимально эффективна при вводе ее в количестве 0,05 и 0,5 % от массы цемента и отношении $\text{C}/\text{S} = 1:2$ сразу после пропаривания и через 28 сут.

Исследовалось также влияние добавок CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, различных видов SiO_2 и их механических смесей на прочность цементного камня в композициях цемент—песок с отношением $\text{Ц}/\text{П} = 1:3$. Данные испытаний таких образцов говорят о том, что почти во всех случаях прочность системы на сжатие возрастает. Оптимальны следующие концентрации добавок через 12 ч с момента затворения: 0,1 % от массы цемента CaO , 1 % SiO_2 -аэросила и 1 % смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллического SiO_2 с $\text{C}/\text{S} = 1:1$. Для 28 и 90 сут с момента затворения максимальное упрочнение системы вызывают добавки 0,1 % CaO , 1 % SiO_2 -геля и 1 % смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кристаллического SiO_2 и SiO_2 -геля с $\text{C}/\text{S} = 1:1$.

Большую эффективность при применении КИТ в условиях гидротермальной обработки с использованием в качестве среды затворения минерализованных растворов следует объяснить более быстрым ходом формирования основного гидросиликатного прочностного каркаса в этих условиях; производственная практика также подтверждает изложенное.

Другой эффективный способ регулирования процессов твердения — изменение стехиометрии C/S в вяжущем (в расчете на образование в камне КИТ низкоосновных ГСК) с одновременной минерализацией раствора для обеспечения протекания транспортных реакций синтеза таких ГСК в твердеющей системе. Обычный тампонажный портландцемент содержит 63—67 % CaO и 21—24 % SiO_2 , отношение C/S в таком цементе составляет 2,6—3,2. Отношение C/S в цементно-песчаном тампонажном растворе (1:3) составляет $\approx 0,2$.

Прочностные показатели и скорость твердения образцов на основе такого раствора, особенно в ранние сроки твердения, сравнительно невелики, а максимальный предел прочности при сжатии лишь через 28 сут в зависимости от марки цемента составляет 30—60 МПа, при растяжении (изгибе) — 4,5—6,5 МПа. Для получения цементно-кремнеземистого тампонажного раствора с более

высокими прочностными характеристиками и скоростью набора прочности в ранние сроки твердения была разработана цементно-кремнеземистая смесь, состоящая из тампонажного портландцемента и молотого песка с $C/S=0,75\div 0,95$ и $1,85\div 2,50$ для температур $55-95$ и $120-160$ °C соответственно. В обоих случаях в качестве воды затворения применяли $0,05-0,25$ н. водный раствор едкого натра ($NaOH$) с $pH=11,5\div 13,5$.

Применение такой цементно-кремнеземистой смеси позволяет значительно улучшить прочностные характеристики и повысить скорость набора прочности в ранние сроки твердения (до 12 ч с момента затворения). Так, если прочность при растяжении (изгибе) образцов, твердевших при 85 ± 5 °C, с $C/S=0,2$ в исходной смеси составляет через 12 ч и 28 сут соответственно 2,1 и 2,2 МПа, а при сжатии — 8,4 и 10,2 МПа, то для образцов с $C/S=0,935$ она составляет 5,8 и 6,5 МПа, 26,5 и 64,0 МПа, т. е. соответственно в 2,8 и 2,9, 3,2 и 6,3 раза выше. При 175 °C прочность образцов на основе этой смеси составляет 4,3; 5,8; 19,5 и 42,8 МПа, что выше контрольных образцов соответственно в 1,8; 2,2; 2,1 и 4 раза.

Основная причина повышения прочности и ускорения процесса твердения заключается в том, что стехиометрия отношений C/S в исходном вяжущем соответствует таковой в образующихся при данных условиях твердения гидросиликатах кальция. Так, при $C/S=0,9$ цементный камень при $55-95$ °C состоит в основном из низкоосновных гидросиликатов кальция типа минералов тоберморитовой группы (тоберморит, $CSH(B)$, риверсайдит, пломбиерит и др.) и ксонотлита C_6S_6H с $C/S=0,75\div 0,95$. При этом указанные гидросиликаты возникают значительно раньше, чем в случае обычного раствора с $C/S=0,2$, где для их образования нужно значительно больше времени, необходимого для достижения высокой степени гидратации вяжущего и соответствующей концентрации CaO в растворе.

Кроме того, в этом случае не образуются промежуточные фазы гидросиликатов кальция, которые практически не участвуют в формировании прочностной структуры цементного камня, так как под влиянием меняющихся условий кристаллизации (например, повышение содержания CaO в растворе) с течением времени они растворяются и переходят в более стабильные фазы—тобермориты и ксонотлит. Цементный камень, образующийся на основе такой смеси при 175 °C, состоит в основном из гидросиликатов кальция серии C_6S_3H , $C_2SH(A, B)$, и C_5S_2H с $C/S=1,85\div 2,50$. Применение в этом случае цементно-кремнеземистой смеси с исходным отношением $C/S=1,85\div 2,50$ также позволяет добиться желаемого результата; при этом наблюдается значительное увеличение прочности образцов, особенно в ранние сроки твердения.

Как в первом, так и во втором случае для создания оптимальных условий для быстрой кристаллизации в нужный период указанных гидросиликатов кальция ($pH=11,5\div 13,5$) в качестве жид-

кости затворения применяется 0,05—0,25 н. водный раствор едкого натра.

В результате исследований было установлено, что на фазовый состав (структуру, габитус) кристаллов гидратных новообразований, возникающих в системах $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, определяющее влияние оказывает концентрация в растворе ионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Li^+ , т. е. минерализация среды. Кристаллизация гидратных фаз из минерализованных растворов протекает, как правило, по транспортному механизму, что позволяет дополнительно регулировать фазовый состав, количество, размер и другие свойства образующихся кристаллов гидратов, изменяя вид и степень минерализации раствора. Основная форма стабильного существования гидратных фаз в твердеющих системах — не индивидуальные кристаллы, а их сростки.

Была экспериментально установлена неизвестная ранее закономерность формирования дисперсных структур твердения, заключающаяся в том, что в конденсационно-кристаллизационных системах на основе минерализованных водных растворов и способных гидратироваться в них частиц соединений щелочно-земельных металлов (например, кальций или магний) срастание кристаллов гидратных фаз в процессе формирования пространственного каркаса структуры носит закономерный характер: срастание низкосимметричных кристаллов происходит с образованием полисинтетических двойников, в частности по периклиновому и манебахскому законам; высокосимметричные кристаллы могут образовывать как полисинтетические двойники, так и закономерные сростки с изоморфными веществами; вероятность срастания во всех случаях определяется совокупностью кристаллохимического подобия и возможности дальнейшего роста возникающих в данных условиях зародышей кристаллов гидратных фаз до размера не более 1 мкм.

Знание установленных кристаллохимических законов срастания кристаллов гидратных новообразований при формировании пространственного каркаса дисперсных структур в конденсационно-кристаллизационных системах и граничных условий, когда это срастание может происходить вообще, идти интенсивно или вовсе не происходить, позволяет разработать научно обоснованные кристаллохимические методы проектирования оптимальных составов исходных и производных компонентов в конденсационно-кристаллизационных системах, способы управления кинетикой формирования дисперсных структур различного типа с целью ее направленного регулирования и получения конденсационно-кристаллизационных структур с заданными свойствами — хорошей реологией, высокой прочностью и долговечностью, термостойкостью и т. д.

Было экспериментально подтверждено, что один из эффективных путей регулирования процессов структурообразования минерализованных цементных растворов — введение в систему твердеющего цемента кристаллохимических интенсификаторов тверде-

ния — субмикрокристаллов химических и структурных аналогов возникающих гидратных новообразований с размером частиц не более 1 мкм, обладающих способностью к дальнейшему росту (т. е. к срастанию). Были определены основные принципы и методы кристаллохимического регулирования процессов твердения, включающие минерализацию жидкой фазы (среда затворения) и модификацию твердой фазы (само вяжущее).

Для реализации указанных методов кристаллохимического регулирования процессов формирования дисперсных структур твердения необходимо соблюдение следующих условий:

1) проектирование состава и стехиометрии дисперсионной среды (минерализованный раствор для обеспечения протекания транспортных реакций) и дисперсной фазы (вяжущее плюс добавки) должно вестись в расчете на преимущественное образование в системе гидратных фаз (или монофаз) заданного состава, наиболее склонных к срастанию как по периклиновому и манебахскому законам с образованием полисинтетических двойников (для низкосимметричных кристаллов), так и к образованию закономерных сростков (для высокосимметричных изоморфных кристаллов);

2) проектирование состава и стехиометрии жидкой и твердых фаз должно вестись применительно к конкретным условиям формирования дисперсной структуры твердения (температура, давление, минерализованная среда и т. д.) с целью выявления областей устойчивой кристаллизации в данных условиях (особенно в период возникновения и дальнейшего роста) оптимальных по составу и структуре гидратных фаз с максимальной степенью изоморфизма и кристаллохимического сродства, близкого структурного типа, с идентичными по форме и с примерно равными по размерам плоскими сетками решеток в возможных плоскостях срастания, с одинаковыми элементами структуры (например, октаэдрические слои портландита);

3) размер возникающих на стадии формирования структуры основной массы кристаллов гидратных новообразований не должен превышать 1 мкм (для условий формирования максимально быстро твердеющих и высокопрочных структур).

Найденные закономерности были положены нами в основу проектирования рецептур минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных условиях. Благодаря этому были разработаны и в последующем успешно внедрены быстро твердеющие и высокопрочные калийно-щелочные тампонажные растворы (типа КЩР) для цементирования скважин в ММП, пеноцементные (низко- и высокотемпературные) тампонажные растворы типа АЭРОТАМ, термосолестойкие тампонажные растворы с большой величиной расширения, улучшенными прочностными и деформационными свойствами и регулируемой проницаемостью и другими свойствами.

Таким образом, фазовый состав, кристаллическая структура и свойства кристаллов гидратных новообразований, образующих камень тампонажных цементов, определяются составом и стехиомет-

рией безводных соединений, условиями кристаллизации и, главное, составом жидкой фазы (вид и степень ее минерализации); минерализация среды затворения позволяет благодаря «транспортному» характеру процесса фазо- и кристаллообразования в этих условиях осуществлять направленный синтез кристаллов гидратных фаз заданного состава, структуры и свойств.

Формирование прочностной кристаллизационной структуры цементного камня в твердеющих системах на основе минерализованных водных растворов и способных гидратироваться в них частиц соединений щелочноземельных металлов типа Са и Mg происходит в результате срастания возникающих кристаллов гидратных новообразований. Это срастание в большинстве случаев носит закономерный характер; вероятность такого срастания определяется совокупностью кристаллохимического подобия и возможности дальнейшего роста возникающих в данных условиях зародышей кристаллов гидратных фаз до определенного размера, превышение которого уменьшает способность кристаллов к срастанию и образованию прочностной структуры.

Закономерный характер срастания кристаллов гидратных фаз предопределяет возможность кристаллохимического регулирования процессов твердения тампонажных растворов с целью их интенсификации и получения цементного камня с заданными свойствами путем минерализации среды затворения применительно к составу и стехиометрии вяжущего и минеральных добавок и конкретным условиям применения раствора для цементирования скважин в многолетнемерзлых породах или солевых отложениях. Для проектирования рациональных составов минерализованных тампонажных растворов необходимо проведение исследований влияния минерализованных сред на свойства тампонажных цементов и составляющих их минералов в условиях, максимально приближенных к условиям реальных скважин.

3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ РЕЦЕПТУР МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ СКВАЖИН В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

Влияние минерализованных сред на свойства тампонажных цементов и составляющих их минералов при низких температурах

Вопросами твердения цементов и составляющих их минералов при низких положительных и отрицательных температурах в воде и водных растворах различных интенсификаторов твердения (преимущественно соли типа CaCl_2 и поташа K_2CO_3) занимались многие известные ученые-цементники: С. А. Миронов, Г. И. Горчаков, В. Л. Чернявский, В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг и др. и буровики — А. Я. Липовецкий, А. В. Маразмин, А. Т. Горский, Г. С. Грязнов, А. А. Ключов, А. К. Мухин и др.

Однако в ранее известных работах [29 и др.] твердение цементов и составляющих их минералов при низких температурах изучалось, как правило, при их затворении, твердении до расформовки (1—7 сут) и определении прочностных свойств при $+20^\circ\text{C}$. Это не соответствует условиям твердения тампонажного раствора в реальной скважине, так как при этом изменяется весь ход процессов твердения вяжущего (вплоть до получения противоположных результатов); поэтому эти данные практического значения для нас не имели.

Исследования кинетики длительного (до 2 лет) твердения тампонажных цементов и составляющих их минералов в диапазоне температур от $+5$ до -10°C в концентрированных водных растворах «солевых» и «щелочных» минерализованных сред при условии затворения вяжущего жидкой фазой при температурах вяжущего, среды затворения, форм и окружающей среды соответственно $+5$, 0 , -5 и -10°C и последующем твердении с определением прочностных и других технологических и физико-химических свойств как при этих температурах, так и после 3-часового растепления образцов впервые были проведены нами совместно с В. Н. Никитиным в период 1971—1979 гг. и с А. А. Ключовым в 1976 г. [1, 10, 12].

Исходные материалы, аппаратура и методика эксперимента

В работе изучалось влияние минерализованных сред различных концентраций «солевого» и «щелочного» типа на твердение стандартных тампонажных цементов для «холодных» скважин

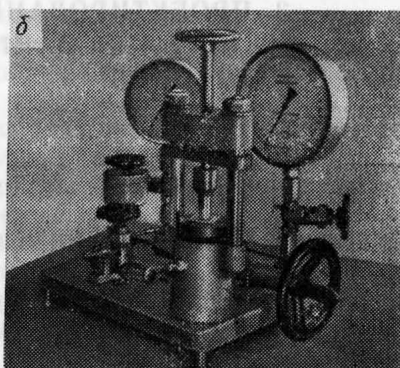
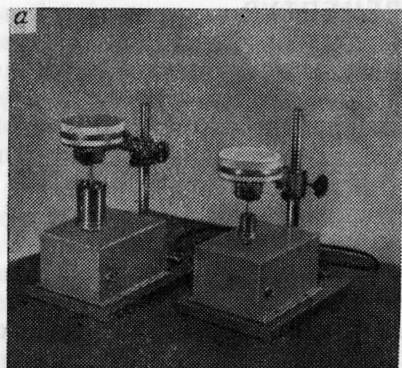


Рис. 3.1. Консистометр (а) и гидравлический пресс (б) для исследований тампонажных растворов при отрицательных температурах

Вольского, Стерлитамакского и Чернореченского цементных заводов и составляющих их минералов (C_3S , β - C_2S , C_3A и C_4AF), полученных нами из «чистых» окислов на Подольском опытном заводе НИИЦемент. В качестве минерализованных сред применялись 5-, 10- и 20%-ные водные растворы K_2CO_3 , KOH , $NaOH$, $LiOH$, $CaCl_2$, $NaNO_2$, HNK (нитрит-нитрат кальция $Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2$, $HNХК$ (нитрит-нитрат-хлорид кальция), $HNKM$ (нитрит-нитрат кальция с мочевиной) и др.

Для проведения научно-исследовательских работ с цементами в условиях отрицательных температур использовалась специальная автоматическая холодильная двухсекционная камера-лаборатория типа «Микрополяр» $2 \times 1, 4 \times 1,95$ м; был также разработан и изготовлен ряд приборов и установок — консистометр (рис. 3.1, а), пресс гидравлический (рис. 3.1, б) и установки для определения водопроницаемости, коэффициента теплопроводности, сроков схватывания и т. д. специально для работы при отрицательных температурах до $-10 \div 20$ °С.

Затворение цемента проводилось при температуре вяжущего жидкой фазы, форм и окружающей среды $+5, 0, -5$ и -10 °С, при которых они и твердели в дальнейшем в течение до 2 лет. Через определенные сроки (1, 2, 3, 7, 28, 60, 90, 120, 180, 365, 540, 730 сут) образцы (цилиндры $18 \times 18 \cdot 10^{-3}$ м) испытывались на сжатие и растяжение (скол); часть образцов — непосредственно в холодильнике с соответствующей температурой твердения («мерзлые» образцы), часть — после растепления в течение 3 ч («талые» образцы). Параллельно часть образцов испытывалась на водогазопроницаемость, расширение, сцепление с металлом и ММП и пр.; разрушенные образцы использовались для исследований их фазового состава и микроструктуры методами рентгеновского, дифференциально-термического, ИК-спектрального, электронно-микроскопического и других анализов.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре типа УРС-50ИМ со сцинтилляционным счетчиком и ионизационной регистрацией; использовалось медное CuK_α -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром. Рентгенограммы записывались в одном масштабе в интервале углов $2\theta = 0,12 \div 1,2$ рад в следующем режиме съемки: диаметр фильтра 20 мкм, диаметр образца 28×10^3 мкм, ток трубки 12 мА, напряжение 32 кВ, ширина ограничивающей пучок щели 10^3 мкм для углов 2θ до 0,35 рад и 2 мм — при $2\theta > 0,35$ рад, высота освещенной части образца $6 \cdot 10^3$ мкм, щель счетчика $0,25 \times 8 \cdot 10^3$ мкм, частота вращения счетчика 6×10^{-4} рад/с, скорость ленты $2 \cdot 10^{-4}$ м/с, диапазон шкалы 1000 имп/с. Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием известных методик и справочных данных [29, 39].

Исследование методом ДТА проводилось на специально сконструированной установке типа АТВУ-1 для термического анализа в интервале температур $20-1000^\circ \text{C}$ с автоматической регистрацией полученных результатов трехканальным потенциометром на диаграммной ленте. Основные технические данные установки: скорость нагревания от 0,08 до $0,7^\circ \text{C/с}$, масса образца — до 3×10^{-4} кг, диапазоны регистрации потерь массы $(0-40) \cdot 10^{-5}$ и $(0-80) \cdot 10^{-5}$ кг, скорость ленты $(1,5-2,5) \cdot 10^{-4}$ м/с, ток питания 220 В, потребляемая мощность до 1600 Вт. Применялась также установка ДТА конструкции Ф. Паулика, позволяющая одновременно автоматически получать температурную и дифференциальную кривые нагревания (Т и ДТА), а также простую (интегральную) и дифференциальную термогравиметрические кривые потери массы (ТГ и ДТГ); комплексный анализ кривых ДТА, ТГ и ДТГ увеличивает разрешающую способность метода ДТА. Расшифровка термограмм проводилась с использованием известных методик и справочников [18].

Исследования методом ИКС проводились на двухлучевом автоматическом спектрофотометре типа UR-20 в интервалах частот $400-700 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ (KBr), $700-1800 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ (NaCl) и $1800-4000 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ (LiF) методами таблеток с KBr и суспензий с изопропиловым спиртом. Исследования в интервале частот $(2800-4000) \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ проводились также методом суспензий с вазелиновым маслом. Метод ИКС применялся для определения фазового состава и кинетики образования минералов цементного камня в целях диагностики очень малых количеств того или иного минерала и определения легких атомов, плохо фиксируемых рентгеном (для ИКС размеры частиц вещества и степень их структурного совершенства значения не имеют).

Расшифровка ИК-спектрограмм проводилась с использованием известных методик и справочных данных [39]. При исследованиях методами электронной микроскопии результаты, полученные методом платиноуглеродных реплик на приборах ЭМ-7 и УЭМВ-100К, сравнивались с данными прямых исследований микроструктуры тех же образцов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии на приборах JSM-2 и JSM-U3. Метод

РЭМ позволяет исследовать с разрешением около 100 Å поверхность свежего скола массивных образцов цементного камня при глубине резкости $(0,6-0,8) \cdot 10^3$ мкм, т. е. на два порядка выше, чем у оптического и обычного электронного микроскопа.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S})$. При затворении водой и после твердения в ней при $+5^\circ\text{C}$ до 7 сут прочность камня C_3S близка к 0; в последующем прочность камня все время растет, достигая к 365 сут $\approx 2,5$ МПа. Тенденция к росту прочности камня C_3S при $+5^\circ\text{C}$ еще в большей степени характерна для электролитов. Так, во все сроки прочность камня C_3S на основе КЩР-5 (5 % $\text{K}_2\text{CO}_3 + 5$ % KOH) в 10 раз выше, чем в воде. По росту силы влияния на процесс твердения C_3S при $+5^\circ\text{C}$ к 365 сут электролиты располагаются в следующий ряд: $\text{KOH} < \text{NHK} < \text{NaNO}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{NHXK} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ (КЩР).

Аналогичная в целом картина наблюдается и для 0°C — постепенный, без спадов (кроме NaNO_2 к 28 сут) рост прочности камня C_3S в воде и в электролитах в течение года. Максимальную прочность и в этом случае имеет камень C_3S на основе КЩР-5: в ранние сроки КЩР более чем в 10 раз увеличивает прочность камня C_3S , к 365 сут — в 9,8 раза. Характерно, что ни K_2CO_3 , ни KOH , взятые отдельно в различных концентрациях, к такому росту прочности C_3S не приводят. Для всех электролитов (кроме КЩР) при 0°C характерно также снижение абсолютных значений ранней и конечной прочности по сравнению с опытами при $+5^\circ\text{C}$; так, если при $+5^\circ\text{C}$ прочность C_3S в CaCl_2 для 2 и 365 сут равна 8,8 и 14 МПа, то при 0°C эти значения соответственно равны 2,8 и 6,2 МПа, т. е. \sim в 2,5 раза меньше. По росту силы влияния на увеличение прочности камня C_3S при 0°C к 365 сут электролиты располагаются в следующий ряд: $\text{CaCl}_2 < \text{NaNO}_2 < \text{KOH} < \text{NHXK} < \text{NHK} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ (КЩР). Таким образом, и при 0°C КЩР является наиболее сильным ускорителем твердения C_3S ; снижения прочности камня C_3S при понижении температуры твердения с $+5$ до 0°C практически нет.

Фазовый состав камня C_3S , твердевшего в воде и в солях, отличен от такового при твердении в щелочных электролитах типа КЩР. Так, если в первом случае в камне преобладают ГКС типа $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и $\text{CSH}(\text{A})$, то во втором — ГСК типа C_2SH_2 и $\text{CSH}(\text{B})$. На кривых ДТА C_3S , твердевшего в КЩР, четыре эндозффекта: $120-160^\circ\text{C}$ (гель C_2SH_2 , $\text{CSH}(\text{B})$), $503-520^\circ\text{C}$ (CH), $760-800^\circ\text{C}$ (ГСК типа C_2SH_2 с CaCO_3) и $820-874^\circ\text{C}$ (гель $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$). Рентген показывает также фазу $\text{CC} \cdot \text{H}_6(d/n = 3,83; 2,62 \text{ \AA})$ и $\text{CSH}(\text{A}) - 3,04; 2,75$ и $2,27 \text{ \AA}$; наличие этих фаз подтверждает метод ИКС ($1650, 1470$ и $460; 710, 765-990 \cdot 10^4$ мкм $^{-1}$ соответственно).

Характерным для системы $\text{C}_3\text{S} - \text{КЩР}$ является: 1) кристаллизация в ранние сроки стабильных ГСК типа $\text{CSH}(\text{B})$, C_2SH_2 и $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ без перекристаллизации их из $\text{CSH}(\text{A})$ и $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, что имеет место с H_2O и с солями; 2) наличие в камне дополнитель-

ных носителей прочности — соединений типа $K_2O \cdot CaO \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ и $CaCO_3 \cdot 6H_2O$; первые представлены в виде гелеобразной фазы, $CC:H_6$ — в виде довольно крупных, хорошо окристаллизованных кристаллов и сростков. Это приводит к повышению прочности камня, что сопровождается увеличением степени гидратации — через 2 сут для КЩР-10 при $+5$ и $0^\circ C$ она равна 94 и 92 % против 90 и 86 % для $CaCl_2$ и 78 и 74 % — для H_2O . Микроструктура камня C_3S в КЩР максимально плотная и мелкозернистая с плотнейшей упаковкой частиц; прочность ее и долговечность максимальны, а проницаемость камня и его морозостойкость минимальны.

При $-5^\circ C$ наибольшей прочностью и долговечностью обладают образцы камня C_3S на основе «щелочных» электролитов — КЩР, K_2CO_3 , КОН ($\sigma_{сж} = 10 \div 20$ МПа); их прочность имеет тенденцию к постоянному росту без спадов в течение до 2 лет. Камень C_3S на основе «солевых» электролитов (особенно $NaNO_2$) также довольно прочный (6—12 МПа), но после 7 сут рост прочности сильно замедляется. Прочность на растяжение (скол) изменяется аналогично. Характерно и то, что если прочность образцов камня C_3S на основе КЩР после оттаивания иногда даже превышает таковую для «мерзлых» образцов, то прочность камня C_3S на основе «солевых» электролитов после оттаивания значительно ниже, чем «мерзлых» образцов.

Это говорит прежде всего о том, что камень C_3S на основе «солевых» электролитов содержит лед и как фазу, и как элемент прочностной структуры; в камне на основе «щелочных» электролитов до $-10^\circ C$ льда практически нет. Образование льда в камне C_3S на основе солевых сред вызвано тем, что с понижением температуры до $-5^\circ C$ и ниже растворимость солей в воде резко (в отличие от щелочей) падает, соль выпадает в осадок, а обедненный солью водный раствор замерзает. Наличие кристаллов солей и льда в камне C_3S на основе солевых сред подтверждается результатами его фазового анализа.

По своему влиянию на конечную прочность (после оттаивания) при $-5^\circ C$ электролиты располагаются в ряд: $H_2O < CaCl_2 < NH_4Cl < NaNO_2 < KOH < K_2CO_3 < KЩР$. Аналогичная картина наблюдается и при $-10^\circ C$, максимально прочен камень C_3S на основе «щелочных» электролитов КЩР ($K_2CO_3 + KOH$) и K_2CO_3 . Для «солевых» электролитов характерен, как и при $-5^\circ C$, большой разрыв между прочностью «мерзлых» и «оттаявших» образцов; прочность первых всегда значительно выше. Для «щелочных» электролитов такой разрыв также есть, но там, наоборот, большую прочность имеют «оттаявшие» образцы, что закономерно: льда в них нет и процесс твердения идет как при $-10^\circ C$, так и во время оттаивания при $20^\circ C$, что и приводит к росту прочности. По влиянию на конечную прочность камня (после оттаивания) при $-10^\circ C$ электролиты располагаются в ряд: $H_2O < NH_4Cl < CaCl_2 < NH_4Cl < K_2CO_3 < K_2CO_3 + KOH$ (КЩР).

Таким образом, в диапазоне температур от 0 до -10°C наибольшую прочность и долговечность имеют образцы C_3S , затворенные и твердевшие в минерализованных средах так называемых «щелочных» электролитов типа КЩР на основе K_2CO_3 и КОН.

$\beta\text{-C}_2\text{S}\cdot\text{SiO}_2(\beta\text{-C}_2\text{S})$. При затворении водой рост прочности камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при $+5^{\circ}\text{C}$ начинается с 2 сут и продолжается без спадов в течение года, к 365 сут прочность камня составляет 2 МПа. Затворение $\beta\text{-C}_2\text{S}$ электролитами с последующим твердением в них приводит к значительному увеличению скорости гидратации и значений прочности камня. Так, прочность камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ на основе 10 %-ного раствора CaCl_2 через 365 сут составляет около 10 МПа (в 5 раз выше, чем в воде); в 10 %-ных растворах ННК и ННХК — от 5 до 6 МПа, в КЩР — около 3,5 МПа. По силе влияния на процесс твердения $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при $+5^{\circ}\text{C}$ электролиты располагаются в следующий ряд: $\text{KOH} < \text{КЩР} < \text{NaNO}_2 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{ННХК} < \text{ННК} < \text{CaCl}_2$. При 0°C твердение происходит аналогично, но максимум прочности для камня на основе CaCl_2 уже не 10, а около 5 МПа; в КЩР камень $\beta\text{-C}_2\text{S}$ имеет прочность 3,75 МПа; т. е. если снижение температуры с $+5$ до 0°C снижает прочность камня с CaCl_2 вдвое (для H_2O — втрое), то в среде КЩР прочность камня возрастает. По силе влияния на процесс твердения $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при 0°C к 365 сут электролиты располагаются в ряд: $\text{KOH} < \text{NaNO}_2 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{ННХК} < \text{ННК} < \text{КЩР} < \text{CaCl}_2$.

На ДТА-кривых $\beta\text{-C}_2\text{S}$, твердевшего при нормальной температуре в воде, четыре эндозффекта — при 120, 570, 890 и 960°C ; в камне присутствует СН (эндозффект при 570°C ИК-поглощение на $1635\cdot 10^2$ мкм^{-1}), СС (эндозффект при 890°C ИК-поглощение на $1430\cdot 10^4$ мкм^{-1}), CSH(B) — эндозффект при 120°C . При $+5^{\circ}\text{C}$ эндозффект при 120 и 570°C (и соответственно содержание CSH(B) и СН) уменьшается; при снижении температуры до 0°C этот процесс продолжается, что говорит о замедлении гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в воде при $+5\div 0^{\circ}\text{C}$. Совершенно иная картина при гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в растворах электролитов: как при $+5$, так и при 0°C все изучавшиеся нами электролиты ускоряют гидратацию $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и повышают прочность камня.

Наиболее сильным ускорителем для $\beta\text{-C}_2\text{S}$ является CaCl_2 ; камень $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в CaCl_2 содержит больше ГСК (эндозффект при 170°C) и меньше СН и СС; в нем увеличивается количество химически связанной воды (1640 и $3420\cdot 10^4$ мкм^{-1}) и уменьшается содержание $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($1000\cdot 10^4$ см^{-1}); ГСК представлены в основном пластинчатым C_2SH_2 ($d/n=3,55; 3,28; 3,07; 2,72; 2,15; 1,68$ Å) и волокнистым CSH(B) — $1,56$ и $2,82$ Å. Кроме ГСК, в камне есть СС ($d/n=3,04; 2,09$ и $1,52$ Å) и СН. В калийно-щелочной среде затворения основные минералы цементного камня (по ДТА) — CSH(B) и СН; рентген и ИКС фиксируют также CSH(A), $\text{CC}\cdot\text{H}_6$ ($d/n=3,04; 2,75; 2,27$ и $2,62$ Å) и СС ($1,93; 1,63; 1,55; 1,20$ Å). Для электролита характерно сочетание в микроструктуре двух типов кристаллов — крупных, хорошо окристал-

лизованных кристаллов и сростков CH , CS , гидрокарбоната кальция $\text{CC} \cdot \text{H}_6$ и мелкодисперсных аморфизованных ГСК типа C_2SH_2 и CSH(A, B) . С понижением температуры размер и степень совершенства кристаллов и гидратных сростков в солевых средах возрастают, что ведет к упрочнению цементного камня и одновременно к увеличению его пористости и проницаемости; в щелочных электролитах (особенно в КЩР) этот процесс идет медленно и постоянный рост прочности камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ не сопровождается увеличением его проницаемости; при отрицательных температурах это приводит к значительному увеличению долговечности камня в условиях замораживания-оттаивания.

При -5°C $\beta\text{-C}_2\text{S}$ твердеет без заметных спадов прочности практически во всех электролитах, однако прочность камня, особенно в ранние сроки, низкая (даже для КЩР до 2 МПа к 7 сут). К 360 сут все образцы, за исключением CaCl_2 , также показывают рост прочности, которая достигает максимума для КЩР (4—5 МПа); прочность «солевых» систем ниже. По силе влияния на рост прочности при -5°C (для «талых» образцов) электролиты располагаются в ряд: $\text{HNK} < \text{NaNO}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{KOH} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH (КЩР)}$. При -10°C этот ряд уже имеет вид: $\text{KOH} < \text{NaNO}_2 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{CaCl}_2 < \text{КЩР}$. Интересно, что лед содержится как в CaCl_2 , так и в K_2CO_3 и KOH , причем в K_2CO_3 в большем количестве; в КЩР же льда почти нет. Прочность камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при -10°C минимальная из всех минералов и цементов ($\sigma_{\text{сж}} = 2,4$ МПа через 1 год для КЩР); аналогичен и характер изменения прочности образцов на растяжение.

По результатам фазового анализа, конечной гидратной фазой камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при $-5 \div -10^\circ\text{C}$ в воде и CaCl_2 является C_2SH_2 , что хорошо согласуется с данными [29]. В минерализованных щелочных средах типа КЩР при $-5 \div -10^\circ\text{C}$ C_2SH_2 также образуется, причем не через 28, а через 7 сут, что и приводит к более быстрому росту прочности камня. Кроме C_2SH_2 в камне $\beta\text{-C}_2\text{S}$ есть CSH(B) , CS , $\text{CC} \cdot \text{H}_6$ и CSH(A) .

Таким образом, при температурах $-5 \div -10^\circ\text{C}$ максимально прочны и долговечны образцы $\beta\text{-C}_2\text{S}$, затворенные и твердевшие в минерализованных средах КЩР ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$).

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$. Камень на основе C_3A при $+5^\circ\text{C}$ в ранние сроки очень прочен (до 10 МПа для CaCl_2 и 15 МПа для H_2O к 7—10 сут), однако для ряда электролитов и воды прочность падает: для хлоридов и нитрит-нитратов — в период 7—28 сут, для H_2O — между 28 и 365 сут (прочность камня C_3A в воде при этом уменьшается вдвое). Без спадов твердеет лишь камень C_3A на основе электролитов K_2CO_3 , KOH и КЩР, хотя их влияние на конечную прочность камня (к 365 сут) меньше, чем CaCl_2 и других солей: $\text{KOH} < \text{HNK} < \text{КЩР} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{CaCl}_2 < \text{HNXK}$. При 0°C активность электролитов имеет вид: $\text{HN} < \text{KOH} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{КЩР} < \text{HNXK} < \text{HNK} < \text{CaCl}_2$; при этом прочность значительно снижается для HN , H_2O и HNXK (после 28 сут) и CaCl_2 (после 180 сут); прочность C_3A постоянно растет лишь в КЩР и HNK .

Исследования фазового состава камня C_3A показали, что в H_2O у щелочных электролитов с понижением температуры гидратации с $+20$ до $0^\circ C$ в камне уменьшается содержание кубического C_3AH_6 (эндоэффекты при 315 до $335^\circ C$); содержание гексагональных ГАК (гидроалюминат кальция) типа C_4AH_{13} также уменьшается, но уже при $+5 \div 0^\circ C$, как и количество гиббсита (эндоэффект при $600^\circ C$, $\nu(OH)^-$ при $3650 \cdot 10^4$ cm^{-1} и $\delta(OH)^-$ при $1110 \cdot 10^4$ cm^{-1}). В среде $CaCl_2$ фазовый состав цементного камня при $+5 \div 0^\circ C$ тот же, что и при $+20^\circ C$; α - C_4AH_{13} , C_3AH_6 и ГОХК (гидрооксихлорид кальция) $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 16H_2O$ (эндоэффект при $616^\circ C$), кальцит ($893^\circ C$, $\nu(OH)^-$ при $1430 \cdot 10^4$ cm^{-1}). Характерно отсутствие ГХАК (гидрохлоралюминат кальция), нестабильного при пониженных температурах.

В среде $NaCl$ картина иная — основными фазами (до 90 % массы камня при соотношении 1:1) являются α - C_4AH_{13} ($d/n = 3,88; 2,88; 2,68; 2,47 \text{ \AA}$) и C_3AH_6 ($d/n = 3,33; 1,82; 1,74 \text{ \AA}$); есть также $C_3A \cdot CC \cdot H_{12}$; фаз ГХАК в интервале $+20 \div 0^\circ C$ не обнаружено. Микроструктура камня C_3A на основе электролитов довольно плотная и микрозернистая, степень совершенства и размеры кристаллов и сростков гидратных фаз значительно выше, чем у C_3S и β - C_2S .

При $-5^\circ C$ до 2 сут во всех средах C_3A твердеет без спадов; в «солевых» средах ННХКМ, $CaCl_2$ — с резким ростом прочности, в «щелочных» средах КОН, K_2CO_3 , КЩР — с более плавным. К 7 сут, однако, прочность значительно снижается, как правило, в солевых средах; в щелочных C_3A твердеет с постоянным ростом прочности, достигающей максимума у КЩР к 365 сут (~ 7 МПа), при этом σ талых образцов выше, чем σ мерзлых, т. е. льда в камне КЩР при $-5^\circ C$ тоже нет. Прочность на растяжение возрастает со временем лишь у образцов C_3A , твердевших в КЩР и K_2CO_3 , в то время как для солевых сред характерны сильные спады — с 0,51 МПа через 2 сут до 0,09 МПа к 7 сут для ННХК, т. е. более чем в 5 раз.

При $-5^\circ C$ для C_3A ряд активности электролитов к 365 сут имеет вид: $KON < NaNO_2 < CaCl_2 < ННХК < K_2CO_3 < ННХК < КЩР$. При $-10^\circ C$ этот же ряд выглядит так: $NaNO_2 < КОН < CaCl_2 < ННХК < ННХК < K_2CO_3 < КЩР$, т. е. почти аналогично. Как и при $-5^\circ C$, при $-10^\circ C$ H_2O и солевые среды приводят к спадам прочности ($CaCl_2$, ННХК, ННХК), щелочные — к ее росту (K_2CO_3 , КЩР). После растепления образцы C_3A на основе КЩР и K_2CO_3 имеют большую прочность, чем до растепления; для образцов C_3A на основе $CaCl_2$, ННХК и других солей характерно уменьшение прочности, что говорит о наличии в их структуре замерзшей воды. Прочность на растяжение возрастает во времени лишь у образцов C_3A , затворенных КЩР, в остальных случаях она либо падает (H_2O , $CaCl_2$, ННХК), либо не меняется ($NaNO_2$).

В фазовом составе камня C_3A при $-5 \div -10^\circ C$ в среде H_2O преобладает C_3AH_6 (эндоэффект при $330^\circ C$); есть также C_4AH_{13} (120 и $167^\circ C$, $d/n = 10,6, 5,4$ и $3,6 \text{ \AA}$) и C_4AH_{13} ($225^\circ C$). В соле-

вых средах (CaCl_2) преобладает ГАК $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$, C_3AH_6 и ГОХК состава $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (616°C); как и при $+5 \div 0^\circ\text{C}$, ГХАК не наблюдается. В щелочных средах типа КЩР камень C_3A при $-5 \div -10^\circ\text{C}$ состоит из трудно идентифицируемых фаз К—Са гидроалюминатов, гидрооксихлоридов, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, СН и АН; микроструктура камня C_3A характеризуется хорошей окристаллизованностью гидратных фаз и высокой плотностью.

Таким образом, для C_3A более благоприятны «щелочные» среды затворения типа КЩР (особенно при отрицательных температурах). В среде КЩР прочность камня на сжатие и изгиб, оставаясь вполне допустимой по абсолютному значению, всегда имеет тенденцию к росту со временем при полном отсутствии ее спадов, характерных для «солевых» сред затворения, в которых к тому же рост набора прочности в ранние сроки чрезмерно велик, что вызывает резкое сокращение сроков схватывания и времени ОЗЦ, недопустимое на практике.

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$. C_4AF во всех электролитах и в воде при $+5^\circ\text{C}$ твердеет с постоянным ростом прочности камня, которая достигает к 365 сут $\sigma_{\text{сж}} \sim 40$ МПа (ННХК); электролиты по влиянию на конечную прочность (к 365 сут) располагаются в ряд: $\text{KOH} < \text{NaNO}_2 < \text{КЩР} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{ННК} < \text{CaCl}_2 < \text{ННХК}$. При 0°C картина почти та же: $\text{KOH} < \text{NaNO}_2 < \text{КЩР} < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{ННК} < \text{ННХК} < \text{CaCl}_2$, спад прочности характерен лишь для H_2O (после 28 сут); абсолютные значения прочности по-прежнему высоки.

Основными минералами камня $\text{C}_4\text{AF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются при $+20 \div +5^\circ\text{C}$ кубический $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ (эндоэффект при 546°C , d/n 3,36; 2,30; 2,05; 1,99 и 1,71 Å) и гексагональный $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$ (эндоэффект при 220°C); кроме них есть гиббсит (594°C , $d/n = 2,45$; 2,16; 2,04 Å: $\delta(\text{OH})^-$ при 960 и $1060 \cdot 10^4$ мкм $^{-1}$) и кальцит (820 и 884°C). При понижении температуры до 0°C появляется фаза $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{19}$ (124 , 147 и 156°C , $\nu(\text{OH})^-$ при 3540 , 3640 и 3690×10^4 мкм $^{-1}$ и $\delta(\text{OH})^-$ при $1650 \cdot 10^4$ мкм $^{-1}$); фаза $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ становится неустойчивой. Камень C_4AF в растворах хлоридов Са и Na при $+20 \div +5^\circ\text{C}$ состоит из $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$, $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ и оксихлоридов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (622°C); есть также гиббсит (533°C , 1080 см $^{-1}$), кальцит (790°C , 1430 см $^{-1}$) и ГХАК состава $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При 0°C количество $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ уменьшается, а $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$ — увеличивается.

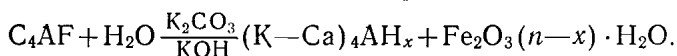
Понижение температуры гидратации приводит к уменьшению степени гидратации и количества связанной воды. В щелочных электролитах этот процесс менее заметен; в них с понижением температуры больше меняется не фазовый состав, который до 0°C аналогичен таковому для 20°C , а дисперсность новообразования — она возрастает. Микроструктура камня C_4AF очень плотная, камень прочный; проницаемость его, однако, на порядок выше, чем у минералов-силикатов. Это объясняется тем, что камень образован крупными высокосимметричными кристаллами и сростками новообразований, а гидрогелевая фаза (типа CSH), коль-

матирующая крупные поры, представлена гелем $\text{Al}(\text{OH})_3$ в незначительном количестве.

При -5°C характер твердения C_4AF меняется: начиная с 7 сут, максимальную прочность имеют образцы C_4AF , затворенные ННХК, КЩР и K_2CO_3 . Для сред CaCl_2 и ННК характерны спады прочности к 7 сут твердения, после чего прочность в среде CaCl_2 вновь возрастает. Растепление образцов после 28 сут приводит к сильному росту прочности для КЩР; для ННХК это имеется лишь после 240 сут твердения. Прочность же образцов C_4AF , затворенных CaCl_2 , после растепления в период 2—28 сут все время уменьшается, что говорит о наличии в них при -5°C замерзшей воды и о полном ее отсутствии в КЩР. Прочность на изгиб при -5°C имеет спады в период 2—7 сут для ННХК, ННК и H_2O , а в период 7—28 сут — сильные спады для CaCl_2 и ННХК. Ряд активности электролитов для C_4AF при -5°C к 365 сут имеет вид: $\text{KOH} < \text{ННК} < \text{CaCl}_2 < \text{NaNO}_2 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{КЩР} < \text{ННХК}$; при -10°C он имеет вид: $\text{KOH} < \text{ННХК} < \text{ННК} < \text{CaCl}_2 < \text{NaNO}_2 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH} (\text{КЩР})$.

При -10°C ярко выраженную тенденцию к росту и максимальную прочность имеют лишь образцы C_4AF , затворенные КЩР и K_2CO_3 . Солевые среды NaNO_2 и ННК вызывают спады прочности через 2—7 сут твердения, среды CaCl_2 и ННХК — через 28 сут твердения. После растепления прочность образцов на основе КЩР увеличивается, начиная с 14 сут, и достигает максимальных значений (~ 18 МПа) к 180 сут; для «солевых» сред характерно после растепления уменьшение прочности, иногда очень сильное — от 14 до 4,5 МПа для CaCl_2 к 7 сут. Прочность на изгиб возрастает со временем в период 2—7 сут в средах КЩР, K_2CO_3 , LiOH и (незначительно) CaCl_2 ; в период 7—28 сут — в среде LiOH ; во всех остальных средах она уменьшается.

Фазовый состав камня C_4AF при -5 и -10°C приготовленного на воде, представлен ГАФК состава $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{19}$ (120 и 156°C ; $d/n=10,6$; $5,4$ и $3,6 \text{ \AA}$) и $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$ (224°C); есть также немного $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ (550°C). В растворах хлоридов основные фазы $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$ и $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$. В щелочных средах типа КЩР C_4AF дополнительно содержит К-Са ГОХ и гидроалюминаты аналогичной стехиометрии, есть также фазы $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, СН и железистый гель гидрогематита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гидролитически отщепляемый от C_4AF в щелочной среде по реакции



Наличие $\text{FH}(d/n=2,79; 2,52; 2,06; 1,75 \text{ \AA})$ отмечалось также в работе [29]; благодаря наличию дисперсного гидрогеля FH образцы C_4AF в КЩР обладают высокими плотностью, прочностью и стабильностью физико-механических свойств.

Таким образом, для C_4AF наиболее благоприятной средой затворения при низких температурах также является щелочная ми-

нерализованная среда КЩР ($K_2CO_3 + KOH$), благодаря которой цементный раствор и камень даже при $-10^\circ C$ не содержат в своей структуре льда и обладают стабильными технологическими свойствами.

Тампонажные цементы. Твердение стандартных тампонажных цементов при $+5^\circ C$ в H_2O идет без спадов до 1,5 года, $\sigma_{сж}$ достигает 20 МПа, $\sigma_{раст} = 3,2$ МПа. При $0^\circ C$ после 180 сут $\sigma_{сж}$ резко падает; $\sigma_{раст}$ растет без спадов до 2,5 МПа. В среде $CaCl_2$ прочность выше. Так, $\sigma_{сж}$ при $+5^\circ C$ к 545 сут достигает 26 МПа, после чего начинается ее спад; при $0^\circ C$ $\sigma_{сж}$ меньше — 15 МПа, но спада прочности нет. При $+5^\circ C$ $\sigma_{раст}$ снижается, начиная со 180 сут, при $0^\circ C$ спадов $\sigma_{раст}$ нет. В среде ННХКМ прочность камня еще выше; при $+5^\circ C$ $\sigma_{сж} = 27 \div 28$ МПа (при $0^\circ C$ — 22 МПа), а $\sigma_{раст}$ достигает 5,8 и 5,0 МПа, самых высоких значений из всех электролитов.

Наибольшую прочность на сжатие имеет камень на основе КЩР; при $+5^\circ C$ $\sigma_{сж}$ в КЩР-5 через 1,5 года составляет 33,5 МПа при $\sigma_{раст} = 4$ МПа. При $0^\circ C$ $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{раст}$ равны соответственно 27 и 3,1 МПа. По степени активности воздействия на процесс твердения и рост суммарной прочности ($\sigma_{сж} + \sigma_{раст}$) при $+5$ и $0^\circ C$ электролиты располагаются в следующий ряд: $CaCl_2 < < ННХКМ < КЩР-10 < КЩР-5$.

Степень гидратации C_3S в тампонажном цементе составляет к 2 сут при $+5^\circ C$ от 64 % для воды до 91 % для КЩР-10; при $0^\circ C$ — от 18 % для воды до 87 % для КЩР-10; к 180 сут степень гидратации во всех электролитах (кроме H_2O) приближается к 100 %. Для «солевых» электролитов характерен резкий спад степени гидратации при понижении температуры; у «щелочных» электролитов степень гидратации снижается меньше и значительно медленнее (рис. 3.2).

В фазовом составе камня тампонажных цементов, твердевших в «солевых» электролитах, преобладают соединения, характерные для составляющих цемент минералов: C_3S , β - C_2S , C_3A и C_4AF и описанные выше. В «щелочных» электролитах — то же самое; следует отметить, однако, что по мере понижения температуры активность последних возрастает, в то время как влияние «солевых» электролитов ослабевает. Нормальный ход процессов гидратации — твердения в «щелочных» электролитах типа КЩР при $+5 \div 0^\circ C$ обусловлен увеличением количества стабильных высокопрочных гидратных фаз типа $CSH(B)$, возникающих в твердеющей системе при избытке в ней $(OH)^-$ -ионов на ранней стадии гидратации (в основном, очевидно, топохимически), и образованием дополнительных стабильных гидратов — носителей прочности типа $CaCO_3 \cdot 6H_2O$, K - Ca гидросиликатов, гидроалюминатов, гидролюмоферритов и их гидрокарбомодификаций.

При $-5 \div -10^\circ C$ процессы твердения тампонажных цементов в воде практически останавливаются: через 28 сут при $-5^\circ C$ степень гидратации $C_3S = 43$ %, при $-10^\circ C$ — около 5 %. Прочность на сжатие камня при -5 и $-10^\circ C$ определяется в основном

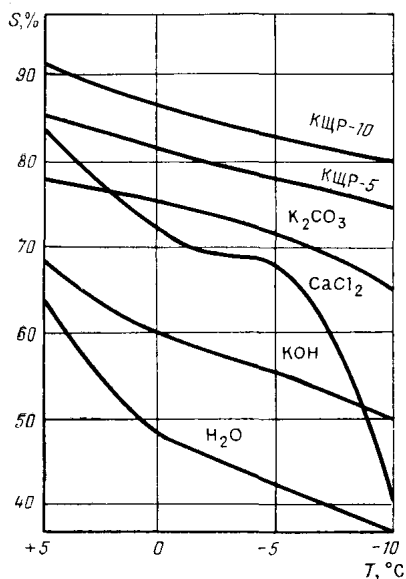


Рис. 3.2. График изменения степени гидратации тампонажного цемента для «холодных» скважин, затворенного и твердевшего 2 сут при +5—10 °C в различных минерализованных средах и в воде

гидратации — твердения вяжущего. Поэтому как при —5, так и при —10 °C разница в прочности замерзших и оттаявших образцов цементного камня на основе КЩР минимальна — не более 10 %.

По абсолютному значению прочность на сжатие и изгиб оттаявших образцов цементного камня при —5 и —10 °C на основе щелочных сред значительно выше, чем прочность образцов на основе солевых сред. Ряд активности электролитов для диапазона температур —5 ÷ —10 °C к 365 сут твердения для тампонажных цементов имеет вид: $\text{CaCl}_2 < \text{NH}_4\text{KM} < \text{КЩР-5} < \text{КЩР-10}$. Цементный камень КЩР состоит из $\text{CSH}(\text{В})$, C_2SH_2 , $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, K-Ca ГСК типа $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot aq$, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; наличие в камне этих соединений уже в ранние сроки позволяет избежать обычных фазовых переходов (типа $\text{C}_2\text{SH-A} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_2$) и связанных с ними деструктивных процессов. Это приводит к росту прочности, отсутствию ее спадов и увеличению долговечности камня в целом.

Быстротвердеющие калийно-щелочные тампонажные растворы (КЩР)

После окончания исследований мономинеральных цементов была поставлена серия опытов по определению прочности, сроков

прочностью структуры льда (около 15 МПа к 365 сут); прочность самого камня к этому времени составляет лишь 1,6 МПа, т. е. в 10 раз меньше. Затворение цемента на солях (CaCl_2 , NH_4KM) не спасает от интенсивного льдообразования — практически с момента затворения прочность «мерзлых» образцов всегда много выше прочности растепленных (в 2—2,5 раза для CaCl_2 и в 1,2—1,6 раза для NH_4KM).

Это объясняется тем, что с понижением температуры до —5 ÷ —10 °C резко падает растворимость солей, вплоть до выпадения их в осадок и замерзания оставшегося разбавленного раствора; у щелочных же сред зависимость растворимости от температуры выражена менее резко, поэтому вплоть до —10 °C минерализованный раствор типа КЩР почти не меняет своей концентрации, не замерзает и обеспечивает нормальное протекание реакции

гидратации — твердения вяжущего. Поэтому как при —5, так и при —10 °C разница в прочности замерзших и оттаявших образцов цементного камня на основе КЩР минимальна — не более 10 %.

По абсолютному значению прочность на сжатие и изгиб оттаявших образцов цементного камня при —5 и —10 °C на основе щелочных сред значительно выше, чем прочность образцов на основе солевых сред. Ряд активности электролитов для диапазона температур —5 ÷ —10 °C к 365 сут твердения для тампонажных цементов имеет вид: $\text{CaCl}_2 < \text{NH}_4\text{KM} < \text{КЩР-5} < \text{КЩР-10}$. Цементный камень КЩР состоит из $\text{CSH}(\text{В})$, C_2SH_2 , $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, K-Ca ГСК типа $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot aq$, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; наличие в камне этих соединений уже в ранние сроки позволяет избежать обычных фазовых переходов (типа $\text{C}_2\text{SH-A} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_2$) и связанных с ними деструктивных процессов. Это приводит к росту прочности, отсутствию ее спадов и увеличению долговечности камня в целом.

Быстротвердеющие калийно-щелочные тампонажные растворы (КЩР)

После окончания исследований мономинеральных цементов была поставлена серия опытов по определению прочности, сроков

Таблица 3.1

**Составы минерализованных тампонажных растворов
для применения при температурах до 0 °С**

№ п/п	Вязущее	Минерализованная жидкость затворения (водный раствор)	Время конца схватывания, сут	Предел проч- ности при сжатии через 7 сут твердения $\sigma_{сж}$, МПа
1	ТЦ для холод- ных скважин	H ₂ O (контрольный со- став)	>5	1,07
2	Гипсоглиноземи- стый цемент (ГГЦ)**	10 % NaNO ₂	<2	16,20
3*	ТЦ	10 % КЩР	<1	15,60
4*	ТЦ	10 % K ₂ CO ₃	<1	13,08
5*	ТЦ	5 % КЩР	<1	11,23
6	ТЦ	5 % (NaNO ₂ +KOH)	<1,5	13,00
7	ТЦ	10 % CaCl ₂	<1,5	9,96
8	ТЦ	ННК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	8,42
9	ТЦ	5 % Na ₂ SO ₄	<2	6,36
10*	ТЦ+15 %** CaO	10 % NaNO ₂	<2	6,25
11	ТЦ	10 % NaNO ₂	<2	6,06
12	ТЦ	10 % Na ₂ SO ₄	<2	6,00
13	ТЦ+5 % CaO**	5 % NaNO ₂	<2	6,83
14	ТЦ	5 % NaNO ₂	<2	5,09
15	ТЦ	5 % K ₂ CO ₃	<2	4,93
16	ТЦ+15 % CaO**	20 % NaNO ₂	<1	4,46
17	ТЦ (77—78 %) + +алебастр β -CS-0,5 H ₂ O (10—20 %)	2—3 % CaCl ₂	<1	12,4

* Оптимальные составы тампонажных композиций для данных условий.

** Расширяющиеся тампонажные композиции.

схватывания и других свойств ряда тампонажных композиций на основе вяжущих различного состава, затворенных при 0, —5 и —10 °С различными минерализованными средами «солевого» и «щелочного» типов и твердевших в этих средах при тех же температурах в течение 7 сут. Анализом этих данных были установлены оптимальные составы тампонажных композиций и незамерзающих жидкостей затворения для температур до 0 °С (табл. 3.1), —5 °С (табл. 3.2) и —10 °С (табл. 3.3.).

Анализ данных табл. 3.1 говорит о предпочтительности использования для цементирования скважин при температуре ММП до 0 °С обычного тампонажного цемента для «холодных» скважин (ТЦ) в сочетании с КЩР оптимальной концентрации (п. 3), ТЦ с 10—20 % алебаstra и 2—3 % CaCl₂ (п. 17), поташа K₂CO₃ (п. 4) и КЩР, концентрация которого вдвое меньше оптимальной (п. 5). Вполне допустимо применение в качестве среды затворения нитрата натрия NaNO₂ в сочетании с гипсоглиноземистым це-

Таблица 3.2

Составы минерализованных тампонажных растворов для применения при температурах до -5°C

№ п/п	Вязущее	Минерализованная жидкость затвердения (водный раствор)	Время конца схватывания, сут	Предел прочности при сжатии через 7 сут твердения $\sigma_{сж}$, МПа
1	ТЦ для холод- ных скважин	H_2O контрольный состав	>5	0,58
2*	ТЦ	10 % КЩР	<1	13,93
3*	ТЦ	ННХК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	11,20
4*	ТЦ	5 % КЩР	<1	11,17
5*	ТЦ	10 % LiOH	<1	10,20
6	Гипсоглинозе- мистый цемент (ГГЦ)***	10 % КЩР	<1	9,85
7	ТЦ	10 % КЩР	<1	8,45
8*	ТЦ+15 % СаО***	10 % КЩР	<1	7,50
9	Высокоглинозе- мистый цемент (ВГЦ)	10 % ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_2$)	<1	7,20
10	ТЦ	10 % (NaNO_2+KOH)	<1	6,77
11	ТЦ	ННХК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	6,40
12*	ТЦ+5 % плами- лона**	10 % КЩР	<1	5,20
13	ТЦ+15 % СаО***	10 % (NaNO_2+KOH)	<2	4,90
14	ГГЦ***	10 % ($\text{NaNO}_2+\text{CaCl}_2$)	<1	4,90
15	ГГЦ***	10 % ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_2$)	<1	4,70
16	ТЦ	10 % ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{ННХК}$)	<1	4,60
17*	ТЦ+5 % аргил- лита**	10 % КЩР ($\text{B}/\text{Ц}=0,5$)	<1	4,50
18*	ТЦ+5 % перли- та**	10 % КЩР	<1	4,20
19	ВГЦ	ННХК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	4,00
20	ВГЦ	10 % LiOH	<1	3,90
21	ТЦ+15 % СаО***	ННХК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	3,80
22	ТЦ	10 % ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_2$)	<1	3,70
23	ТЦ	10 % CaCl_2	<2	3,61
24	ВГЦ	10 % КЩР	<1	3,58
25	ТЦ	10 % ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{LiOH}$)	<1	3,28
26	ГГЦ***	10 % (NaNO_2+KOH)	<1	3,00
27	ВГЦ	10 % ($\text{NaNO}_2+\text{CaCl}_2$)	<1	3,00
28	ВГЦ	10 % NaNO_2	<2	2,70
29	ТЦ	5 % (NaNO_2+KOH)	<2	2,56
30	ТЦ	10 % K_2CO_3	<1	2,37
31	ТЦ+15 % СаО***	10 % NaNO_2	<2	2,17
32	ТЦ+10 % пер- лита** ($\text{B}/\text{Ц}=0,9$)	ННХК ($\rho=1217$ кг/м ³)	<1	2,02
33	ТЦ (77—78 %) + +алебастр $\beta\text{-CS}\cdot 0,5\text{H}$ (10— 20 %)	2—3 % CaCl_2	<1	10,2

* Оптимальные составы тампонажных композиций для данных условий.

** Тампонажные композиции с высокой теплоизолирующей способностью.

*** Расширяющиеся тампонажные композиции.

**Составы минерализованных тампонажных растворов
для применения при температурах до -10°C**

№ п.п	Вязущее	Минерализованная жидкость затворения (водный раствор)	Время конца схватывания, сут	Предел прочности при сжатии через 7 сут твердения $\sigma_{сж}$, МПа
1	ТЦ	H_2O (контрольный со- став)	>5	0,37
2*	ТЦ	10 % КЩР	<1	12,05
3*	ТЦ+15 % CaO^{***}	10 % КЩР	<1	8,60
4*	ТЦ	10 % $(\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NaOH})$	<1	8,00
5*	ТЦ	10 % LiOH	<1	5,83
6	ТЦ	5 % КЩР	<1	5,00
7*	ТЦ+5 % аргил- лита**	10 % КЩР ($\text{B/Ц}>0,5$)	<1	4,90
8*	ТЦ+5 % плами- лона**	10 % КЩР	<1	4,10
9	Гипсоглиноземи- стый цемент (ГГЦ)***	10 % КЩР	<1	4,10
10	Высокоглиноземи- стый цемент (ВГЦ)	10 % $(\text{K}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_2)$	<1	3,70
11	ТЦ	10 % $(\text{K}_2\text{CO}_3+\text{LiOH})$	<1	3,36
12	ТЦ+5 % пер- лита**	10 % КЩР	<1	3,20
13	ТЦ	ННХ ($\rho=1217 \text{ кг/м}^3$)	<1	2,90
14	ТЦ+15 % CaO^{***}	10 % $(\text{NaNO}_2+\text{KOH})$	<2	2,50
15	ГГЦ***	10 % $(\text{NaNO}_2+\text{CaCl}_2)$	<1	2,50
16	ТЦ+15 % CaO^{***}	ННХК ($\rho=1217 \text{ кг/м}^3$)	<1	2,10
17	ТЦ	10 % K_2CO_3	<2	2,05
18	ТЦ	10 % CaCl_2	<2	0,84

ментом (п. 2) либо нитрита натрия в сочетании с КОН при использовании обычного тампонажного цемента (п. 6). Нитрит натрия при 0°C можно применять также в сочетании как с обычным тампонажным цементом (п. 11), так и с расширяющимся на основе окиси кальция (п. 10).

Для температур до -5°C (табл. 3.2) для затворения обычного тампонажного цемента наиболее целесообразно применять КЩР как оптимальной, так и вдвое меньшей концентрации (пп. 2,4), а также 2—3 %-ный раствор CaCl_2 для ТЦ с добавкой 10—20 % гипса (п. 33), нитрит-нитрат-хлорид кальция ННХК плотностью 1217 кг/м^3 и LiOH (пп. 3,5). Следует отметить, что КЩР показывает хорошие результаты при его применении в сочетании как с портландцементом, так и с гипсоглиноземистым цементом, т. е. КЩР универсален.

При температурах до -10°C (табл. 3.3) наиболее целесообразно применять КЩР оптимальной концентрации на основе как

обычного тампонажного цемента, так и расширяющегося с оксидом кальция (п. 2, 3), а также с добавками аррилита (п. 7) и микробаллонов из пламилонa (п. 8), существенно повышающих теплоизолирующую способность цементного раствора и камня. При -10°C следует отметить довольно низкую эффективность применения солевых сред затворения, в частности CaCl_2 (п. 18), прочность цементных образцов на основе которого более чем в 600 раз меньше, чем у образцов на основе КЩР (п. 2).

Анализ данных по влиянию вида и концентрации среды затворения на прочность цементного камня при отрицательных температурах показывает, что максимальную прочность в интервале температур $0 \div -10^{\circ}\text{C}$ имеют образцы цементного камня на основе КЩР оптимальной концентрации. Для температуры 0°C хорошие результаты дает применение КЩР и K_2CO_3 , при -5°C лучше всего ускоряется твердение в средах КЩР и ННК, при -10°C наиболее целесообразно применять КЩР оптимальной концентрации или (что менее эффективно) КЩР вдвое меньшей концентрации или ННК плотностью 1217 кг/м^3 .

Следует отметить, что в КЩР при его приготовлении (см. табл. 3.1—3.3) можно вводить до 40 % (по объему) теплоизоляторов типа гранулированного керамзита, перлита, аррилита и пр., а также пламилон (пластмассовые микробаллоны). При этом в 2—4 раза повышаются теплоизолирующие свойства цементного кольца и снижается радиус растепления околоскважинного пространства. На основе КЩР можно также изготовить ряд рецептур специальных тампонажных растворов, в частности расширяющийся тампонажный раствор с большой величиной расширения и добавкой оксида кальция, применение которого способствует повышению герметичности затрубного пространства нефтяных и газовых скважин и снижает опасность газопроявлений.

Как отмечено ранее, для цементирования скважин в ММП наиболее целесообразно применять не замерзающие до -10°C и быстро твердеющие в этих условиях тампонажные растворы, затворенные минерализованными средами с температурой ММП, минимально растворяющими лед и обеспечивающими при низких температурах нормальное протекание реакций гидратации минералов вяжущего и высокую прочность (долговечность, морозостойкость) цементного камня в затрубном пространстве скважины. Данные сравнительных исследований показали, что наиболее перспективны в этом плане — минерализованные калийно-щелочные тампонажные растворы [1, 10—12].

При создании КЩР на основе серийных тампонажных цементов для «холодных» скважин и незамерзающей щелочной жидкости затворения требовалось получить такой тампонажный раствор, который благодаря введению специальных химических добавок — минерализаторов, являющихся одновременно противоморозными добавками и интенсификаторами твердения, мог бы нормально затворяться и твердеть в интервале температур $+5 \div -10^{\circ}\text{C}$ и применяться на практике без каких-либо изменений существую-

шей техники и технологии цементирования скважин. Это было достигнуто введением в воду затворения калийно-щелочных добавок (K_2CO_3 и КОН), предопределяющих ее использование по прямому назначению для приготовления тампонажного раствора, процессы закачки и твердения которого не отличаются от обычных при температуре порядка 20 °С.

Калийно-щелочной тампонажный раствор (КЩР) представляет собой цементный раствор, содержащий добавку K_2CO_3 , в который дополнительно вводят КОН (2—20 мас. ч на 100 мас. ч воды при массовом соотношении с K_2CO_3 1:1). Указанный калийно-щелочной тампонажный раствор имеет следующий состав (в мас. ч): цемент 150—250, вода — 75—125, K_2CO_3 — 2—20, КОН — 2—20.

Калийно-щелочной тампонажный раствор готовится обычным затворением серийного тампонажного цемента при непрерывном перемешивании с минерализованной жидкой фазой с соответствующим нормальной растекаемости (около 18 см по конусу АзНИИ) отношением жидкости к цементу Ж/Ц=0,5÷0,9. Как уже отмечалось, в состав жидкой фазы входят 2—20 мас. ч. K_2CO_3 и 2—20 мас. ч. КОН, причем нужное количество K_2CO_3 и КОН определяется исходя из температуры многолетнемерзлых пород и составляет для каждого компонента (в %): для —2 °С ~ 2, для —3 °С ~ 3, для —5 °С ~ 5 и т. д.; в зависимости от вида и активности применяемого цемента это количество может быть уменьшено на 20—40 %.

Для достижения нормальной прокачиваемости и сроков схватывания, как правило, нет необходимости вводить какие-либо замедлители или ускорители, но если это целесообразно, то замедление сроков схватывания достигается введением в жидкость затворения КССБ в количестве 0,01—0,5 % от массы цемента, а ускорение — повышением концентрации K_2CO_3 и КОН на 0,25—0,5 % каждого.

По данным лабораторных испытаний, КЩР обладает хорошими технологическими свойствами даже при отрицательных температурах: имеет нормальные сроки схватывания, время загустевания и время ОЗЦ, высокую прочность цементного камня на сжатие и условный изгиб (скол) при полном отсутствии ее спадов со временем и при растекании, позволяет применять длительно хранившиеся и потерявшие активность «лежалые» цементы, показывает полное отсутствие коррозии металла и цементного камня и т. д. Эти свойства КЩР предопределяют эффективность его применения для цементирования нефтяных и газовых скважин при отрицательных температурах; следует отметить, что технологические свойства КЩР в ряде случаев значительно лучше, чем у известных ранее тампонажных растворов аналогичного назначения (табл. 3.4—3.6).

Для установления роли минерализованной калийно-щелочной среды затворения в процессах твердения КЩР при отрицательных температурах был рассмотрен механизм процессов твердения

Таблица 3.4

Данные сравнительных испытаний КЩР-10 и других минерализованных тампонажных растворов, твердеющих в контакте с многолетнемерзлыми породами

Важнейшие технологические свойства тампонажных растворов	ТЩ+10% CaCl ₂	ТЩ+10% K ₂ CO ₃	ТЩ+10% NaOH	КЩР-10		
	Температура твердения, °C					
	-10			-10	-5	-20
Сроки схватывания, ч:						
начало	0,15—0,50	10—14	6—8	2—4	2—3	4—8
конец	0,45—0,85	20—28	12—16	6—12	5—10	8—24
Время загустевания, ч	0,45—40	20—40	10—12	3—4	2—4	4—10
Предел прочности, МПа, при изгибе через:						
2 сут	1,2	0,4—0,5	0,4—0,5	1,0	<u>1,2</u>	0,8
7 сут	0,6—1,5	1,2—1,5	0,5—0,6	2,8	<u>3,1</u>	1,8
365 сут	2,0—4,0	2,0—3,5	2,1—2,8	6,4	<u>6,9</u>	5,2
при сжатии через:						
2 сут	4,2	2,4—3,2	1,2—1,4	5,9	6,2	3,9
7 сут	2,2—6,4	4,2—4,9	2,2—2,5	6,9	7,5	5,4
365 сут	6,0—1,3	4,8—3,6	3,1—7,2	11,8	11,9	18,2
Спады прочности: со временем при растеплении	Есть »	Есть »	Нет »	Нет »	Нет »	Нет »
Долговечность цементного камня	Средняя			Высокая		
Морозостойкость цементного камня	Средняя	Очень низкая	Средняя	Высокая (более 80 циклов к 90 сут)		
Коррозия металла обсадных труб	Очень сильная	Очень слабая	Очень слабая	Полностью отсутствует		
Проницаемость цементного камня	Высокая	Нормальная		Низкая		

Некоторые свойства КЩР различной концентрации при +5, 0, —5 и —10 °С

Температура, °С	Концентрация	Прочность при сжатии, МПа, через период времени, сут					
		2	7	28	180	365	730
—5	КЩР-5 (5 % K_2CO_3 +5 % КОН) КЩР-10	2,2/1,1* 3,4/2,3	6,2/5,5 7,2/6,5	7,8/6,9 12,1/11,1	9,4/8,2 16,0/15,3	15,0/14,3 19,4/18,6	19,6/18,3 21,7/20,3
—10	КЩР-5 КЩР-10	2,8/0,5 2,2/1,2	5,9/0,7 7,3/2,3	11,0/3,7 9,1/8,2	11,9/5,2 12,9/10,6	12,4/6,4 15,4/12,6	14,1/7,9 15,9/14,6
+5	КЩР-5 КЩР-10	4,5 9,4	13,2 10,2	15,1 16,8	20,0 19,7	27,0 24,4	30,0 28,9
0	КЩР-5 КЩР-10	3,0 5,0	8,3 9,8	12,8 14,8	13,9 18,8	20,0 21,6	24,0 26,5

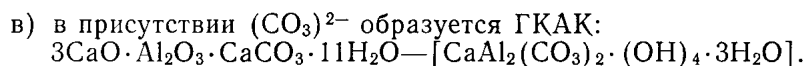
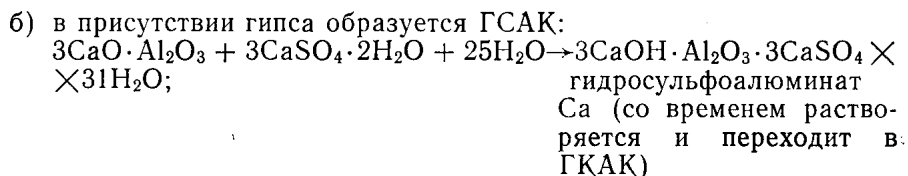
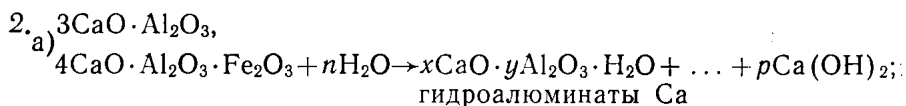
Примечания. 1. В числителе — прочность мерзлых образцов, в знаменателе — прочность образцов после 3 ч оттаивания (образцы — цилиндры 18×18 мм). 2. $(dQ/dt)_{\max}$ — через 0,6 ч; Q_{\max} — через 1 ч; $\lambda=0,5 \pm 0,8$; водопроницаемость — $1 \cdot 10^{-15}$ м²; морозостойкость — 80 циклов через 90 сут; потеря прочности равна 0; трещиностойкость максимальная (трещин нет); сила сцепления с металлом (—5 °С, КЩР=10,7 сут) — 2 МПа; коррозия — металл и цементный камень не корродируют.

Таблица 3.6

Данные стандартных испытаний КЩР на основе малоактивных «лежалых» ТЦ для «холодных» скважин

Концентрация	Температура, °С		R, см	Сроки схватывания, ч-мин		Время загустевания, ч-мин	Прочность камня при изгибе через 2 сут, МПа	
	применения	твердения		начало	конец		из «лежалого» ТЦ	из «свежего» ТЦ
КЩР-2	+10÷—2,5	—2,5	26	6—35	7—15	2—20	1,5—1,7	2,8—3,2
КЩР-3,5	—2,5÷—5	—5	23—25	3—15	6—35	1—35	1,1—1,4	2,2—2,6
КЩР-7	—5÷—8	—10	22	2—32	5—15	2—00	0,9—1,0	1,6—1,8
КЩР-10	—8÷—10	—10	21	2—15	4—30	1—50	1,0—1,4	1,8—2,3

Примечания: 1. Цемент Стерлитамакского завода, срок хранения 1,5 года. 2. Ж/Ц=0,6, $\rho_p=1700$ кг/м³.

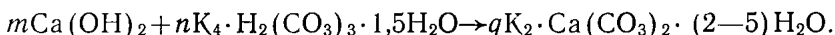


гидрокарбоалюминат Са;

при $+5 \div 0^\circ\text{C}$ возникает из CaCO_3 ;

при $0 \div -10^\circ\text{C}$ — из $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Образование этих фаз вызвано тем, что при совместном применении (K_2CO_3 и КОН) в исходном растворе уже не будут отдельные простые ионы K^+ , OH^- , CO_3^{2-} , а вместо них будут присутствовать комплексные ионы $\text{K}_x^+[(\text{CO}_3)^{2-}]_y$, $(\text{HCO}_3)_3^-]_y \cdot (\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O})_z$, которые при последующем взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дадут не КОН, а уже другие соединения, например по уравнению:



В этих условиях увеличение концентрации КОН в исходной смеси сдвигает реакцию вправо, т. е. ускоряет ее.

Представляло интерес установить причину того, почему при индивидуальном применении K_2CO_3 и КОН не удастся получить такие хорошие показатели, например прочности, как при их совместном применении.

Действительно, при индивидуальном применении K_2CO_3 и КОН прочности камня при низких температурах довольно невысокие, хотя и достаточные, чтобы использовать этот камень, например, как строительный материал. При совместном же применении K_2CO_3 и КОН прочностные и деформативные характеристики камня значительно увеличиваются, так как в этом случае образуются и принимают участие в формировании прочностного цементного каркаса дополнительные гидратные фазы типа К и К-Са гидро- и гидрокарбосиликатов состава $\text{K}_4 \cdot \text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (X-RayASTM, № 20—886, $d/n = 2,90_{10}$; $2,82_{10}$; $2,31_4$) и $\text{K}_2 \cdot \text{Ca} \times (\text{CO}_3)_2 \cdot (2 \div 5)\text{H}_2\text{O}$ (X-RayASTM, № 21—343, 22—476, $d/n = 2,50_{10}$; $2,65_9$; $2,57_8$).

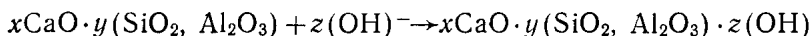
Наличие этих фаз подтверждается данными термодинамического анализа; они возникают лишь в случае совместного применения K_2CO_3 и КОН, входящих в состав среды затворения, в эквимолярных соотношениях. При этом основной причиной положи-

тельного воздействия минерализованной таким образом калийно-щелочной среды затворения на процессы твердения тампонажных цементов при низких положительных и отрицательных температурах является то, что она вызывает эффект синергизма.

Этот эффект заключается в том, что положительные свойства и потенциальные возможности основных ингредиентов твердеющей системы (K_2CO_3 , КОН, вода, цемент), взятых в оптимальных соотношениях, при их взаимодействии проявляются не в соответствии с правилом аддитивности, а с характерным энергетическим «всплеском», приводящим к резкому улучшению тех или иных технологических свойств (в нашем случае это прочность цементного камня при низких температурах и снижение температуры замерзания среды затворения и тампонажного раствора).

Было установлено, что эффект синергизма значительно улучшает качество цементного раствора и камня на его основе вследствие следующих факторов.

1. Прямое введение в систему на ранней стадии гидратации большого количества $(OH)^-$ -ионов. При этом по уравнению реакции



в системе возникает большое количество гидратных фаз, причем они, в соответствии с гипотезой акад. Н. В. Белова, возникают не путем перекристаллизации из раствора, так как на ранних стадиях степень растворения (гидратации) исходных минералов еще мала, а топохимически, путем прямого присоединения молекул воды или $(OH)^-$ -групп, т. е. намного быстрее, что и ведет к увеличению прочности твердеющей системы в ранние сроки твердения.

2. При введении КОН значительно (до $-62,5^\circ C$ для чистого КОН) снижается эвтектическая точка замерзания раствора [29]. Это исключает как выпадение в осадок K_2CO_3 и КОН при $t < 0$, так и замерзание жидкой фазы раствора при t до $-10^\circ C$ и ниже (табл. 3.8).

3. При взаимодействии КОН с K_2CO_3 в цементном камне не образуется малопрочный промежуточный метастабильный гидросиликат кальция $C_2SH(A)$, а сразу образуются прочные и устойчивые во времени гидросиликаты $CSH(I)$, $CSH(B)$, C_2SH_2 и тоберморит $C_4S_5H_5$.

4. В результате взаимодействия КОН с K_2CO_3 и минералами цементного клинкера в твердеющей системе дополнительно образуется большое количество гидратных фаз, ее упрочняющих: твердых растворов гелеобразных калиево-кальциевых гидросиликатов состава $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ ($n=2\div 3$, равновесная концентрация $K_2O \leq 20$ г/л), калиево-кальциевых гидроалюминатов, гидроалюмоферритов, гидроалюмосиликатов и их соответствующих гидрокарбомодификаций [29].

5. В присутствии КОН в цементном камне образуется в основном хорошо окристаллизованный субмикрористаллический (а не

крупнокристаллический, как с чистым K_2CO_3) гидрокарбоалюминат кальция состава $CaCO_3 \cdot C_3A \cdot 6H_2O$ в виде прочных сростков денитритного типа, который, по данным [29], значительно более устойчив при отрицательных температурах.

6. Введение КОН, сильно снижая растворимость входящей в состав цементных минералов извести, в сочетании с низкими температурами твердения приводит к образованию цементной моноструктуры на основе К-Са гидросиликатов и гидрокарбонатов в виде очень мелкодисперсных, но высокосовершенных субмикроструктур, обладающих в силу этого ярко выраженной способностью к срастанию и поэтому высокими прочностными и деформационными свойствами. Именно поэтому микроструктура цементного камня на основе (K_2CO_3 и КОН) в отличие от обычной (см. рис. 3.3, в) характеризуется низкими пористостью и проницаемостью (см. рис. 3.3, а, б), а сам камень — высокими прочностью и долговечностью (см. табл. 3.4—3.6).

Таким образом, минерализованная незамерзающая жидкость затворения на основе воды и равных количеств K_2CO_3 и КОН обеспечивает благодаря явлению синергизма практически нормальное твердение таппонажных растворов в интервале температур $+5 \div -10^\circ C$. Кроме того, КЩР обладают рядом специфических свойств, что делает их весьма перспективными для цементирования скважин в условиях многолетнемерзлых пород: хорошей прокачиваемостью раствора, отсутствием усадки и трещин в камне, его низкой водогазопроницаемостью, высокой морозостойкостью, хорошим сцеплением с металлом обсадных труб и ММП, отсутствием коррозии металла и самого цементного камня, низким по значению и быстрым тепловыделением и другими свойствами.

Время загустевания определялось на специальном малогабаритном низкотемпературном консистометре с рабочим объемом $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ м³ и частотой вращения цилиндра ~ 1 об/с. Проведенные исследования показали, что начальная консистенция КЩР мало зависит от минералогического состава вяжущего (содержание C_3A), однако наименьшее время загустевания показывают именно КЩР на основе ТЦ с $C_3A \geq 5\%$, а наибольшее — с $C_3A < 4\%$. В целом характер кривых загустевания говорит о том, что КЩР не уступает известному арктическому цементу пермафрост фирмы «Халлибуртон». С понижением температуры от $+10$ до $-5^\circ C$ время загустевания возрастает с 3 до 5,3 ч; при постепенном понижении температуры (имитация условий скважины) эта тенденция выражается в большей степени. Сравнение влияния различных минерализованных сред на время загустевания показало, что только КЩР позволяет получить τ_z порядка 3,5 ч при низкой начальной консистенции и минимальном Ж/Ц.

Тепловыделение определялось на приборе конструкции А. А. Ключова — Э. И. Лепнева методом термосной микрокалориметрии с расчетом температуры и теплоты гидратации и скорости тепловыделения. Характер кривых T , Q и $Q/\tau = f(\tau)$ для «со-

Склонность к замерзанию минерализованных жидкостей затворения

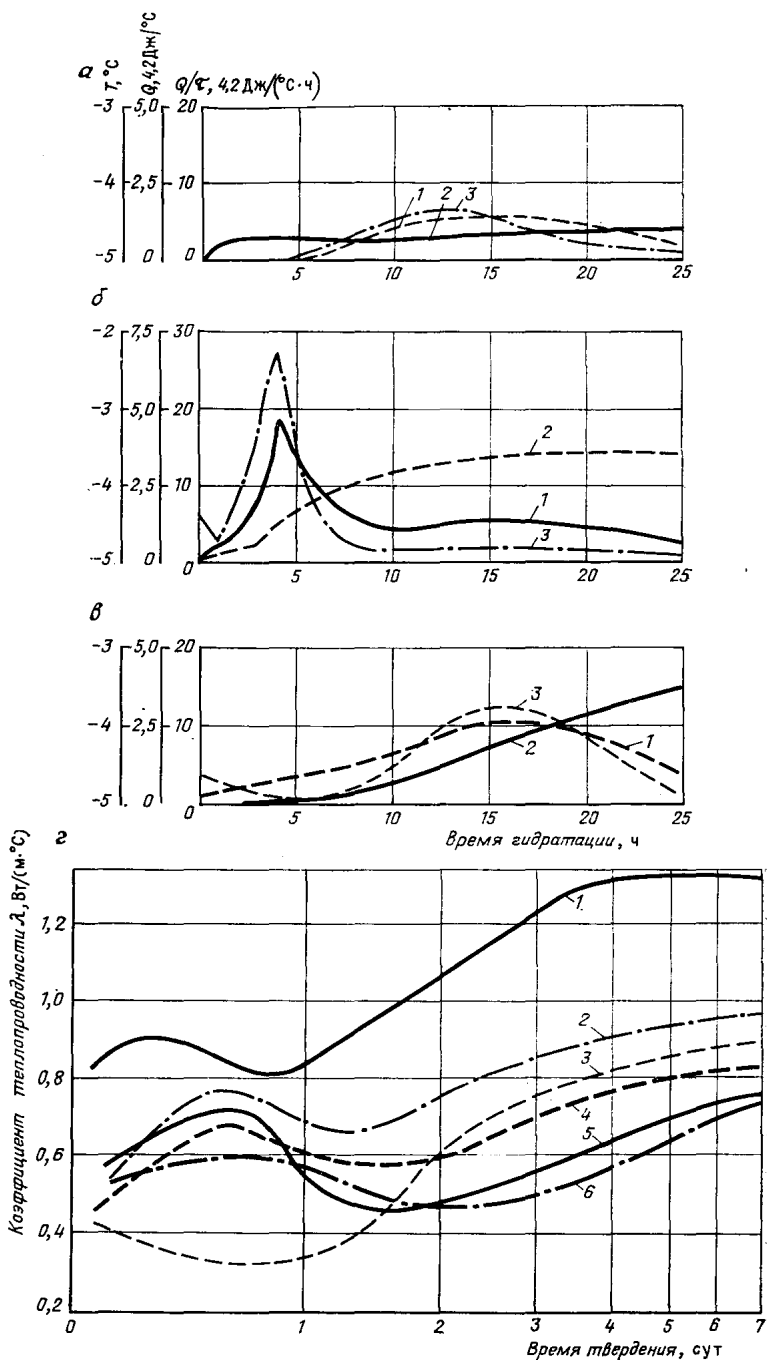
Состав и концентрация минерализованной среды затворения	Плотность раствора ρ , кг/м³, при температуре, °C		
	+20	—5	—10
2,5 % K_2CO_3 +2,5 % KOH	1035	1035	1038
5 % K_2CO_3 +5 % KOH	1070	1070	1072
7,5 % K_2CO_3 +7,5 % KOH	1108	1108	1109
10 % K_2CO_3 +10 % KOH*	1133	1133	1133
10 % K_2CO_3	1072	1072	1080
10 % KOH	1070	1070	1075
10 % $CaCl_2$	1066	1067	1086
10 % $NaNO_2$	1056	1056	1090
10 % LiOH*	1086	1086	1086
10 % $NaNO_2$ +10 % $NaNO_3$	1046	1047	1056
10 % $NaNO_2$ +10 % $NaNO_3$ +10 % $CaCl_2$	1048	1049	1058

* Раствор обладает максимальным антифризным эффектом.

Таблица 3.8

при отрицательных температурах

Снижение исходной плотности и концентрации раствора при -10°C		Склонность раствора		Начало замерзания растворов при -10°C через, ч
Плотность, кг/м^3	Концентрация, %	к выпаданию осадка соли (щелочи)	к замерзанию при -10°C	
1032	$\sim 2\%$ K_2CO_3 и KOH	Осадок не выпадает	Частично замерзает	3—4
1068	$\sim 3\%$ K_2CO_3 и KOH	То же	То же	4,5—5
1107	6% K_2CO_3 и KOH	»	»	6,5—7
1133	Нет	»	Раствор не замерзает	Раствор не замерзает
1064	$\sim 6\%$ K_2CO_3	»	Раствор полностью замерзает	4
1065	$\sim 8\%$ KOH	»	То же	5
1046	$\sim 6\%$ CaCl_2	Выпадает осадок соли	»	5,5
1022	$\sim 5\%$ NaNO_2	Осадок выпадает	»	6
1086	Нет	Осадок не выпадает	Раствор не замерзает	Раствор не замерзает
1036	$\sim 6\%$ NaNO_2 и NaNO_3	Выпадает осадок соли	Раствор полностью замерзает	4
1038	$\sim 6\%$ NaNO_2 и CaCl_2	То же	То же	6



левых» и «щелочных» минерализованных сред для температур -5 до 20 °С принципиально различен; если у CaCl_2 , например, при повышении температуры от -5 до $+20$ °С скорость тепловыделения возрастает более чем вдвое, то у КЩР (рис. 3.4, б) она почти не меняется. Кроме того, для обычных (неминерализованных) растворов, и особенно для «солевых» растворов типа пермафрост, характерны максимумы температуры и скорости тепловыделения в диапазоне 12—16 ч с момента затворения, т. е. после времени ОЗЦ (рис. 3.4, в); для КЩР максимумы T и Q/τ лежат в пределе 3—4 ч (рис. 3.4, б), т. е. в пределе времени ОЗЦ (5—6 ч). Это говорит о том, что максимальный разогрев КЩР происходит в период приготовления, закачки и «проседания» раствора в затрубном пространстве, после чего температура раствора снижается, что сводит опасность растепления ММП и образования кольцевого зазора на границе «цемент — порода» к минимуму.

Теплопроводность определялась на установке конструкции ЗапСибНИГНИ по методу двух температурно-временных интервалов при 22 °С, $+5$ и -5 °С. Теплопроводность λ для КЩР составляет при -5 °С (рис. 3.4, г) $0,6$ — $0,8$ Вт/(м·°С); у обычного раствора λ достигает $1,4$, у раствора с CaCl_2 — $0,7$ — $0,9$ Вт/(м·°С). Более высокая теплопроводность у растворов на воде и солях по сравнению с КЩР при -5 °С объясняется наличием в образцах кристаллов льда, у которых λ выше, чем у воды, а также тем, что их микроструктура менее плотная (поры заполнены водой и льдом) и прочная, чем у КЩР.

Прочность камня КЩР в диапазоне температур $+20 \div -20$ °С всегда достаточно высокая; с понижением температуры прочность на сжатие и изгиб (скол) уменьшается линейно независимо от минералогического состава цемента для всех сроков твердения. Это позволяет по полученным уравнениям регрессии «пресказать» прочность камня КЩР оптимальной степени минерализации для любых температур в диапазоне $+5 \div -10$ (-20) °С в сроки до полутора лет с достаточно высокой точностью (коэффициент корреляции $0,82$ — $0,98$) для ряда заводов—поставщиков цемента в северные районы страны.

Водопроницаемость камня КЩР определялась на установке конструкции В. Н. Никитина — П. Х. Чжао в образцах размером 18×18 мм с параллельным определением прочности камня при $+5$ и -5 °С. При $+5$ °С водопроницаемость камня КЩР в период до 28 сут несколько выше (коэффициент фильтрации $k_b = 0,6 \div 0,8 \cdot 10^{-15}$ м²), чем на основе CaCl_2 ($0,3$ — $0,5 \cdot 10^{-15}$ м²), однако при -5 °С водопроницаемость КЩР ($\sim 1 \cdot 10^{-15}$ м²) в 10 раз

Рис. 3.4. Кинетика изменения температуры гидратации T (1), теплоты гидратации Q (2) и скорости тепловыделения Q/τ (3) калийно-щелочного раствора: а — обычный раствор: $T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,5$; б — минерализованный КЩР-5; $T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,6$; в — пермафрост: $T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,38$; г — кинетика изменения теплопроводности обычных и минерализованных ТЦ различного состава: 1 — H_2O ($T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,5$), 2 — H_2O ($T = +5$ °С, $Ж/Ц = 0,65$), 3 — CaCl_2 ($T = +5$ °С, $Ж/Ц = 0,65$), 4 — КЩР-5 ($T = +5$ °С, $Ж/Ц = 0,65$), 5 — КЩР-5 ($T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,5$), 6 — CaCl_2 ($T = -5$ °С, $Ж/Ц = 0,5$)

ниже, чем у CaCl_2 ($\sim 10 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$); K_v неминерализованных растворов всегда значительно выше, чем у минерализованных. Более низкая водопроницаемость камня КЩР объясняется более высокой степенью гидратации и наличием в камне большого количества псевдогелеобразных фаз, хорошо колюматирующих поры.

Адгезия с металлом — важное свойство; нарушение сцепления камня с обсадными трубами может привести к проседанию колонны и к другим нежелательным последствиям. По данным [3, 4], достаточной для поддержания обсадных труб является прочность сцепления $\sigma_c = 1 \text{ МПа}$ через 1 сут; по этим же данным, контакт «цемент—металл» при $\sigma_k = 1,5 \text{ МПа}$ становится полностью непроницаемым. Прочность сцепления определялась методом выдавливания стальных цилиндров $18 \times 18 \text{ мм}$ из цементного кольца в стальных обоймах с $d_{\text{вн}} = 57 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и высотой кольца $20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ при отношении объема цементного кольца к площади контакта с внутренним цилиндром ~ 4 , что соответствует тому же отношению для скважины диаметром 396 мм с 324-мм обсадной трубой (кондуктором) при высоте кольца $20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Прочность сцепления с металлом КЩР и (для сравнения) других минерализованных растворов изучалась для температур $+5, 0, -5$ и -10°C ; лучшие результаты для всех температур и сроков твердения показал КЩР, прочность сцепления которого с металлом даже при растеплении после твердения при -5°C достигает к 28 сут $2,5 \text{ МПа}$; для CaCl_2 в тех же условиях $\sigma_c = 0,5 \text{ МПа}$, для неминерализованных растворов $\sigma_c = 0,35 \text{ МПа}$; для -10°C $\sigma_c = 2,8, 0,35$ и $0,15 \text{ МПа}$ соответственно.

Адгезия с ММП. Лучшие результаты по прочности сцепления тампонажного камня с не сцементированной льдом породой имеет КЩР-5: прочность сцепления $\sigma_c \approx 2 \text{ МПа}$; при температуре $+5^\circ \text{C}$ прочность сцепления почти в 2 раза выше, чем при температуре -5°C . Тампонажный камень на основе 10 %-ного CaCl_2 показал меньшую по сравнению с КЩР прочность сцепления как при $+5^\circ \text{C}$, так и при -5°C , причем σ_c при -5°C с CaCl_2 почти в 2 раза меньше, чем с КЩР-5 (5 % KOH). Цементный раствор, затворенный на воде, имеет при $+5^\circ \text{C}$ σ_c несколько меньшую, чем у CaCl_2 ; при -5°C прочность сцепления у оттаявших образцов практически отсутствует.

Прочность сцепления тампонажного камня с породой, сцементированной льдом, определялась при помощи специальных искусственно изготовленных образцов из влажного песка и чистого льда; данные этих определений приведены в табл. 3.9.

Прочность сцепления цементного камня с чистым льдом зависит от температуры приготовленного тампонажного раствора. В случае, когда температура тампонажного раствора более $+10^\circ \text{C}$, сцепление между льдом и образцом из тампонажного цемента независимо от вида раствора отсутствует. С понижением температуры приготовленного тампонажного раствора прочность сцепления возрастает, при температуре раствора около -5°C

Таблица 3.9

Прочность сцепления камня с ММП, цементированными льдом, МПа, при -5°C

Раствор	Время твердения, сут			
	2	7	14	28
КЩР-5	0,8	1,3	1,8	2,1
ТЦ+10 % CaCl_2	0,5	0,9	1,4	1,9

она достигает для КЩР $\bar{\sigma}_c \approx 1 \div 1,5$ МПа; для «солевых» растворов, примерно в 30—40 раз по сравнению с КЩР интенсивнее растворяющих лед, значения σ_c на 30—40 % ниже и с течением времени уменьшаются.

Трещиностойкость. Для цементного кольца как несущего конструктивного элемента в системе «колонна—кольцо—порода» должно выполняться важное требование: при достаточной механической прочности кольцо должно обеспечить сопротивление нагрузкам без образования трещин вследствие способности цементного камня к пластической деформации. Проведенные для температур от $+5$ до -5°C определения трещиностойкости КЩР и (для сравнения) тампонажных растворов аналогичного назначения показали, что КЩР обеспечивает получение в затрубном пространстве скважины прочного и трещиностойкого камня (табл. 3.10).

Образование трещин в растворе CaCl_2 — следствие как большой усадки камня из-за сильного и неравномерного ускорения процессов гидратации вяжущего в «солевых» средах, так и образования ряда фаз типа ОХК с увеличением первичного объема. В «щелочных» средах гидратация ускоряется в еще большей степени, однако усадки и других объемных изменений камня при этом нет, трещины полностью отсутствуют, обеспечивая высокую сплошность цементного кольца в широком диапазоне температур.

Морозостойкость камня КЩР и (для сравнения) других растворов определялась по методу «медленных циклов» замораживания в течение 24 ч (сопоставлено со временем подъема, смены и спуска долота) при -5 и -10°C и оттаивания в течение 3 ч при $+20^{\circ}\text{C}$ (в период до 28 сут образцы подвергались 20 циклам замораживания-оттаивания).

Результаты этих испытаний говорят о значительном снижении прочности и долговечности камня большинства тампонажных растворов при многократном замораживании и оттаивании. Наиболее морозостойки при -5 и -10°C образцы камня КЩР-7 и КЩР-10; по отношению к КЩР-7 рассчитывалась потеря прочности для других растворов (табл. 3.11). Установлено, что лучшую морозостойкость при температуре -5°C имеют: КЩР-10, КЩР-7, затем КЩР-5 и КЩР-3, а далее — растворы с 10 %

Таблица 3.10

Влияние вида минерализации на трещинообразование в тампонажном камне

Раствор	Температура твердения, °С	Диаметр цементного кольца $d \cdot 10^{-3}$, м	Время образования трещин, ч—мин	
			начало	конец
ТЦ+10 % CaCl_2	+5	10	6—10	13—00
		20	7—30	14—45
	0	10	8—15	17—30
		20	11—35	22—20
	—5	10	16—30	28—35
		20	26—40	43—30
КЩР-5	+5	10	Трещин нет	
	0	20		
		10		
		20		
	—5	10		
		20		

Таблица 3.11

Относительные потери прочности на сжатие образцов цементного камня минерализованных тампонажных растворов, %

Раствор	Время твердения, сут			
	7	28	60	90
	Число циклов замораживания-оттаивания			
	—	20	50	80
КЩР-3	2,8/5,8	4,3/6,1	4,6/6,3	5,1/6,7
КЩР-5	2,4/6,5	3,3/6,6	3,8/7,2	4,1/7,8
КЩР-7	0/0	0/0	0/0	0/0
КЩР-10	0/0	0/0	0/0	0/0
ТЦ+5 % K_2CO_3	6,4/9,4	6,6/9,0	7,3/9,2	7,4/9,3
ТЦ+10 % K_2CO_3	4,7/7,1	4,9/7,6	5,7/7,7	6,4/8,3
ТЦ+5 % КОН	7,3/9,0	7,7/8,9	7,7/8,9	8,8/9,7
ТЦ+10 % КОН	5,4/7,3	5,9/7,7	6,1/8,2	6,7/8,7
ТЦ+10 % CaCl_2	4,5/5,5	5,4/5,9	5,6/6,2	6,2/6,4
ТЦ+10 % CaCl_2	4,0/5,4	4,7/5,2	5,2/5,9	5,8/6,0
ТЦ+ H_2O (контрольный состав)	9,8/9,9	9,7/1,0	9,7/1,0	9,9/1,0

Примечание. Потери прочности на сжатие: в числителе — при температуре затворения —5 °С, в знаменателе — при —10 °С.

Таблица 3.12'

Коррозионная стойкость образцов из стали группы прочности Д при -5°C

Раствор	Коррозионная стойкость (потеря массы образца) $K_c \cdot 10^{-3}$, г/м ²	Время испытания, сут	Скорость коррозии $k \cdot 10^{-3}$, г/(м ² ·ч)
КЩР-5	5,6	28	0,0083
	7,8	180	0,0013
	8,2	365	0,0008
ТЦ+10 % CaCl_2	49,8	28	0,0741
	473,4	180	0,1096
	2002,4	365	0,2286
ТЦ+ H_2O (контрольный состав)	44,0	28	0,0650
	45,8	180	0,0106
	64,8	365	0,0070

ННКМ, 10 % CaCl_2 , 10 % КОН, 5 % K_2CO_3 и 5 % КОН. Образцы камня, затворенные водой, при -5°C не морозостойки.

При -10°C лучшую морозостойкость имеют КЩР-10 и КЩР-7; далее — растворы с 10 % ННКМ, 10 % CaCl_2 , КЩР-3, КЩР-5, растворы с 10 % K_2CO_3 , 10 % КОН, 5 % K_2CO_3 и 10 % КОН. Образцы, затворенные на воде, при -10°C не морозостойки.

Корродирующее воздействие на металл изучалось как для чистых минерализованных сред, так и для тампонажных растворов на их основе; образцы — диски из стали группы прочности Д диаметром $18 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м помещались в корродирующую среду и выдерживались при $+5$, 0 и -5°C в течение 2 лет, после чего определялась их коррозионная стойкость (по потере их массы в этих средах). Результаты этих исследований говорят о том, что наибольшую стойкость к коррозии показали образцы стали, находящиеся в контакте с минерализованным цементным раствором и камнем на основе КЩР-5, причем в большей степени при температуре -5°C (табл. 3.12), чем при $+5$ и $+20^{\circ}\text{C}$. Для самого цементного камня, как было показано ранее, среда КЩР корродирующей не является (также в отличие от «солевых» сред).

Таким образом, минерализованные быстротвердеющие калийно-щелочные тампонажные растворы обладают рядом положительных специфических технологических свойств по сравнению с

другими известными тампонажными растворами аналогичного назначения; поэтому промышленное применение КЩР для цементирования скважин в ММП оказалось весьма эффективным.

Пеноцементные тампонажные растворы типа аэротам

В настоящее время при цементировании нефтяных, газовых и специальных скважин в различных районах Советского Союза все чаще требуется применять облегченные, легкие и сверхлегкие (супероблегченные) тампонажные растворы в верхних отложениях разреза и в продуктивных интервалах, как правило, истощенных месторождений, где градиенты поглощения и разрыва пород низки, а пластовые давления уменьшились до гидростатического и ниже. Используемые в этих условиях тампонажные растворы и затвердевший камень на их основе могут подвергаться воздействию низких положительных и отрицательных температур в многолетнемерзлых породах (ММП), высоких положительных температур в «горячих» скважинах, различных видов агрессии — минерализованными пластовыми водами, солевой, сероводородной, углекислотной и др.

Для обеспечения качественного цементирования скважин в этих условиях необходимы тампонажные растворы с легкорегулируемой плотностью, которые, не вызывая при этом поглощений, обладали бы способностью нормально твердеть в конкретных условиях, быть прочными и долговечными, малопроницаемыми, минимально загрязняющими продуктивные пласты и технологичными. В ряде случаев тампонажный камень должен обладать специфическими свойствами, например пониженным коэффициентом теплопроводности для уменьшения радиуса протаивания скважины, сооружаемой в ММП.

Тампонажные растворы с легкими заполнителями. Для облегчения и придания цементному раствору и камню теплоизоляционных свойств существуют два способа: введение в тампонажный раствор легких минеральных и синтетических наполнителей, желательного с закрытыми порами и низкой плотностью, и насыщение раствора газом (воздухом). В качестве таких наполнителей при производстве строительных бетонов и получении облегченных тампонажных растворов применяют аглопорит, керамзит, диатомит, вермикулит, туф, перлит, шлаковую пемзу, гранулы вспененного полистирола, песок из гранулированного фосфорного шлака, глину, сланцы, золы и др.

На первом этапе работы нами были исследованы облегченные тампонажные растворы на основе КЩР с легкими заполнителями. В качестве таких заполнителей применялся супергранулированный керамзит Опытного завода ВНИИСТРОМа с размером гранул $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м, аргиллит Большебарханского месторождения Туркменской ССР (фракция $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м), фенолформальдегидные пластмассовые микробаллоны (пламилон), перлитовый песок, сфагнум-торф и др.

Таблица 3.13

Данные стандартных физико-механических испытаний облегченных минерализованных тампонажных растворов на основе КЩР-5 (-5°C) и КЩР-10 (-10°C)

Состав раствора	Предел прочности, МПа			
	при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$		при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	
	КЩР-5	КЩР-10	КЩР-5	КЩР-10
«Лежалый» ТЦ (В/Ц=0,5)	1,1—1,4	1,2—1,4	7,05	5,93
То же +10 % СаО +10 % пластмассовых микробаллонов	0,27	0,30	2,31	1,98
То же +10 % керамзита +10 % СаО (В/Ц=0,6)	0,48	0,58	7,85	7,50
То же +10 % аргиллита (фракция $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м) +10 % СаО	0,38	0,60	9,90	7,25

Проведенные испытания показали возможность получения при низких температурах облегченных до 1200 кг/м^3 минерализованных тампонажных растворов с растекаемостью порядка 17—18 см, временем загустевания 3—4 ч и коэффициентом теплопроводности к моменту конца ОЗЦ порядка $0,7-0,8 \text{ Вт/(м} \cdot ^{\circ}\text{C)}$ (по сравнению с 1,3—1,5 для раствора нормальной плотности). В такие растворы для облегчения ускорения твердения и придания раствору свойства расширяться рекомендуется вводить до 15 % (по массе) негашеной извести СаО. Данные стандартных испытаний (табл. 3.13) говорят о том, что они обладают хорошими физико-механическими свойствами; облегченный раствор такого типа на основе КЩР с добавкой керамзита позднее был успешно применен нами при цементировании низкотемпературных скважин в Коми АССР.

Классификация аэрированных и пеноцементных систем. Быстротвердеющие облегченные тампонажные растворы с легкими заполнителями обладают рядом серьезных недостатков, затрудняющих (а подчас исключаящих) возможность их широкого промышленного применения, — необходимость завоза в районы Крайнего Севера большого количества (по объему) высокопористого (до 80—90 %) заполнителя нужных фракций с заводов-изготовителей и его длительного хранения в герметичной упаковке; необ-

ходимость введения большого количества заполнителя (до 40—60 % по объему) в раствор для получения нужной степени его облегчения и теплоизолирующей способности, что приводит к снижению и так пониженной при $t \leq 0$ °С прочности камня; повышение коэффициента теплопроводности к 7—28 сут до обычного при насыщении пористого заполнителя пластовой водой; необходимость применять специальные дефицитные вяжущие и химреагенты и др.

Наиболее полно перечисленным выше требованиям отвечают газированные (аэрированные, азотированные) тампонажные цементные растворы и пеноцементные растворы, нашедшие в последнее время практическое применение почти на всей территории страны: в Краснодарском крае, Азербайджане, Грузии, Дагестане, Туркмении, Башкирии, Татарии, Тюменской области, на Украине, в Якутии. С применением аэрированных цементных растворов и пеноцементов успешно зацементированы и цементируются сотни мелких и глубоких скважин различного назначения. Очень большое внимание газированным тампонажным растворам уделяется в настоящее время и за рубежом, например в США, где наибольшее распространение получили обладающие более высокой термобаростабильностью по сравнению с аэрированными пеноцементными тампонажными растворами.

Работы по созданию минерализованных тампонажных пеноцементов проводятся нами с 1975 г. совместно с В. В. Бондаренко в МИНХиГП им. И. М. Губкина [2, 5, 14, 16].

В зависимости от стабильности тампонажные пеноцементы делятся на три группы: нестабилизированные, частично стабилизированные и комплексно стабилизированные. Анализ опубликованных работ показывает, что пеноцементные тампонажные растворы различной стабильности могут выполнять различные функции (табл. 3.14).

Проектирование и оптимизация состава пеноцементного раствора. При разработке минерализованных тампонажных пеноцементов такого рода для цементирования скважин в ММП нам было необходимо решить следующие задачи:

разработать пеноцементный раствор на основе серийно выпускаемых цементной промышленностью тампонажных цементов для «холодных» скважин;

подобрать для интенсификации процессов твердения пеноцементной смеси при низких температурах минерализованную жидкость затворения, не замерзающую при отрицательных температурах;

подобрать для эффективного образования и стабилизации пузырьков газа в минерализованном цементном растворе соответствующий пенообразователь с высокой пенообразующей способностью;

исследовать влияние различных высокодисперсных твердых фаз («твердые» эмульгаторы) на процессы пенообразования с

целью выбора наиболее эффективных из них для комплексной стабилизации минерализованной пеноцементной системы;

максимально снизить коэффициент проницаемости пористого пеноцементного камня путем ввода полимерной химической активной (по отношению к цементной матрице) добавки, выполняющей также функцию гидрофобизатора;

поставить планируемый эксперимент с целью получения на основе наиболее эффективных ингредиентов пеноцементный раствор высокой стабильности; исследовать влияние указанных добавок на основные технологические, физико-механические, фильтрационные и другие свойства минерализованного пеноцементного раствора и камня при низких положительных и отрицательных температурах; оптимизировать состав пеноцементного раствора;

испытать минерализованный пеноцементный раствор оптимального состава на стендовой установке, имитирующей реальную скважину, в условиях всестороннего давления с целью отработки основных технологических приемов цементирования;

исследовать основные теплофизические характеристики пеноцементного раствора и камня, его структурную пористость, микроструктуру, фазовый состав;

провести опытно-промышленные испытания минерализованного пеноцементного раствора при цементировании кондукторов в ММП и в условиях поглощений.

Жидкость затворения. В качестве минерализованной незамерзающей жидкости затворения, обеспечивающей нормальное твердение вяжущего в условиях низких положительных и отрицательных температур, была выбрана калийно-щелочная жидкость затворения КЩР (водные растворы K_2CO_3 и КОН, взятые в соотношении 1:1), являющаяся одновременно интенсификатором твердения.

Пенообразователи. В качестве ПАВ-пенообразователя для калийно-щелочной жидкости затворения был опробован ряд пенообразователей и эмульгаторов различного типа. Основными критериями выбора служили максимальная пенообразующая способность (кратность) и кинетическая стабильность двухфазных пен. Оказалось, что большинство известных ПАВ в калийно-щелочной среде не дают каких-либо положительных результатов: пена получалась низкой кратности с малой стабильностью или раствор вовсе не вспенивался. Наилучшие результаты были получены при применении анионоактивного неионогенного ПАВ — пенообразователя α -олефинсульфоната ($R-CH_2-CH_2-CHSO_3Na$, где $C=10\div14$ атомов) отечественного производства и ПАВ «афрокс-200» производства США, представляющего собой смесь анионоактивного и неионогенного веществ.

Пенообразующую способность ПАВ в растворах оценивали по кратности получаемой пены, используя лабораторную пропеллерную мешалку с частотой вращения вала от 1 до 67 с^{-1} (до 4000 об/мин). Исследования зависимости изменения кратности двухфазных пен от концентрации пенообразователей в минерали-

Классификация аэрированных и пеноцементных тампонажных растворов

Раствор	Состав раствора (включая газовую фазу)					Проницаемость камня (по воде или газу) К, 10 ⁻¹⁵ м²	Область применения	Примечание
	Вязущее	Жидкая фаза	Стабилизатор		дополнительная модифицирующая добавка			
			жидкий	твердый, полимер				
Нестабили- зированный	Портланд- цемент	Вода	Воздух или азот	—	—	—	Цементирование об- садных колонн (хвостовиков) в ус- ловиях пластовых поглощений	Требует противо- давления на устье столбом глини- стого раствора
Частично стабилизи- рованный	Портланд- цемент	Вода	Сульфонол, ССБ, пре- воцелл, ДС-РАС, КЧНР и др.	—	Глино- порошок	1,5—3,0	Цементирование об- садных колонн в ус- ловиях поглощений, ремонтно-изоляци- онные работы	Требует гермети- зации устья или противодавления столбом цемент- ного раствора
	Цемент класса G	Вода	Адофоам	—	—	<1,0	Цементирование об- садных колонн в ус- ловиях поглощений	Низкая прочность (~1 МПа к 3 сут при 66 °С); диапазон при- менения 40— 70 °С
						>100	Крепление приза- бойной зоны песко- проявляющих сква- жин	

	Тампонажный портландцемент	Вода пресная, минерализованная	Сульфонол, ДС-РАС и др.	—	CaCl ₂ , ММЦ-БТР	≥ 100	Крепление призабойной зоны пескопроявляющих скважин	В пластовых условиях кратность раствора 1,4—2,0
	То же	Вода	—	Синтетический препарат SiO ₂ типа аэросил	Глино-порошок	≤ 2,5	Цементирование обсадных колонн в условиях поглощений, ремонтно-изоляционные работы	В скважине происходит частичная деаэрация раствора
	Тампонажный цемент для «холодных» скважин	Калийно-щелочная жидкость (КЩР)	ПАВ состава ROSO ₃ Na, R = (CH ₂ —O—CH ₂) _n (лаурил-сульфат Na)	—	—	≤ 3,0	Цементирование обсадных колонн в условиях поглощений в ММП	Возможно получение камня с низким коэффициентом теплопроводности
Комплексно стабилизированный	Портландцемент тампонажный	Вода	Сульфонол, превоцелл и др.	КМЦ, ПАА, КССБ	—	100—300 и выше	Крепление призабойной зоны пескопроявляющих скважин	—

Раствор	Состав раствора (включая газовую фазу)					Проницаемость камня (по воде или газу) $K, 10^{-15} \text{ м}^2$	Область применения	Примечание
	Вязущее	Жидкая фаза	Стабилизатор		Дополнительная модифицирующая добавка			
			жидкий	твердый, полимер				
Комплексно стабилизированный	Тампонажный цемент или смесь для «холодных» скважин	КЩР	α -олефин-сульфонат, «афрокс-200»	Синтетические препараты SiO_2 типа аэросил	Минеральный наполнитель, добавка типа ГКЖ	1,5—6,8	Цементирование обсадных колонн в условиях поглощений при низких положительных и отрицательных температурах	Возможно получение камня с низкой теплопроводностью
	Тампонажный цемент или смесь для «горячих» скважин	Минерализованная вода или буровой раствор	Сульфенол, жидкие мыла, термостойкие ПАВ	Высокодисперсные препараты SiO_2 , Al_2O_3 и др.	Жидкое стекло, казеин, NaOH , KOH	1,8—6,5	Цементирование высокотемпературных скважин в условиях поглощения и агрессии минерализованными водами	Возможно получение термостойкого раствора и камня
	Цементы классов А, С, D, G, H	Вода	Алкилэтоксированный сульфат натрия, азот	Тип неизвестен	CaCl_2 , инертный наполнитель	Низкая или высокая в зависимости от плотности раствора	Цементирование обсадных колонн в условиях низких градиентов разрыва пород, получение камня с низкой теплопроводностью	Не исключено возникновение «шапки» столба глинистого или цементного раствора

зованном растворе (КЩР) при различных температурах показали, что кратность по мере повышения концентрации ПАВ в растворе увеличивается до определенного значения; дальнейший рост концентрации не приводит к существенному росту кратности пены. Установлено, что оптимальная концентрация пенообразователей лежит в пределах 0,3—0,6 %. Изменение температуры раствора не влияет на область оптимальных концентраций ПАВ, но существенно влияет на кратность пен. Так, при снижении температуры раствора с +20 до —5 °С кратность может снизиться в 1,4 раза.

Была изучена кинетика стабильности двухфазных пен при различных температуре и концентрации ПАВ в растворах КЩР. Установлено, что наибольшая стабильность пен соответствует оптимальной концентрации ПАВ в растворе. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ (свыше 0,6 %) не только не повышает стабильности пен, но даже может ее снизить. Стабильность пены на основе дистиллированной воды несколько ниже, чем в растворе КЩР.

Это согласуется с мнением ряда исследователей [40], которые повышение стабильности пены в электролитах объясняют дополнительным снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз и упрочнением гидратных прослоек между пузырьками воздуха. Снижение температуры вспениваемых растворов также может увеличить стабильность пен: при снижении температуры раствора с +20 до —5 °С стабильность возрастает на порядок и выше, что объясняется повышением структурной вязкости пен при снижении температуры.

Твердые эмульгаторы. Известно, что многие минеральные и синтетические высокодисперсные частицы, в том числе некоторые органические и элементоорганические вещества, в различных условиях могут оказывать на пены сильное различное (пеногасящее или стабилизирующее) действие [2, 40]. С учетом этого были высказаны предположения об использовании твердых высокодисперсных веществ в минерализованных пеноцементных растворах с целью их дополнительной комплексной стабилизации. Были исследованы специально синтезированные порошки клинкерных минералов $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$; синтетические препараты аморфного SiO_2 типа аэросил и бутоксиаэросил, новый препарат сипласт с большим содержанием SiO_2 , различные глинопорошки, молотые кварцевый песок, известняк, гипс, мел, тальк, опока и др. Изучались вспененные суспензии с различной концентрацией как однородной твердой фазы, так и смешанной друг с другом и с цементным порошком.

Было установлено, что многие «твердые эмульгаторы», обладая развитой активной поверхностью, хорошо стабилизируют пены, преимущественно располагаясь на поверхности пленки пузырьков воздуха. При этом происходит физико-химическое взаимодействие полярных радикалов пенообразователя с ионами и комплексами группами «твердого эмульгатора» с образованием оболочки «сэндвичевого» типа, что придает пузырькам воздуха в пеноцементе

достаточно высокую баростабильность. Повышение баростабильности пен с добавкой «твердого эмульгатора» можно объяснить также закупоркой им межпузырьковых перегородок, что уменьшает истечение жидкости под действием сил гравитации, а также гидратационным выделением субмикрокристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и электрическими явлениями в поверхностном слое пленок.

Кольматор-гидрофобизатор. Для получения пеноцемента с низким коэффициентом теплопроводности ($0,3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$ и ниже) необходимо создать пеноцементный камень с относительной пористостью 70—75 % [23], однако при этой пористости проницаемость пеноцемента возрастает до значительных величин (см. табл. 3.14). Для снижения коэффициента проницаемости камня до допустимых пределов в состав пеноцементного раствора необходимо ввести кольматирующую добавку, которая бы интенсивно полимеризовалась в процессе формирования структуры камня и была химически активной к его составляющим. Было высказано предположение, что такой добавкой может служить обладающая также хорошими гидрофобизирующими свойствами полимерная кремний-органическая жидкость типа ГКЖ-94. Таким образом, минерализованный пеноцементный раствор — сложная многокомпонентная гетерогенная система, поэтому вопросам оптимизации его состава было уделено особое внимание.

Для проектирования оптимального состава минерализованного пеноцементного раствора был использован метод математического планирования Бокса-Уилсона, позволяющий при минимизации общего числа опытов (до 16) выбрать наикратчайший путь к оптимуму. В качестве параметра оптимизации была выбрана стабильность пеноцементного раствора S_p ; такие параметры, как сроки загустевания и схватывания, прочность и проницаемость камня и другие в зависимости от влияния различных добавок, были приняты в качестве ограничений.

В планирование эксперимента были включены концентрации калийно-щелочной жидкости (КЩР), жидкого эмульгатора-стабилизатора (ПАВ), твердого эмульгатора-стабилизатора (бутоксизеросил), полимерной добавки (ГКЖ-94).

Ряд факторов (вид вяжущего и его химико-минералогический состав, водосмесовое отношение, температура раствора и внешнее давление) был на фиксированном уровне: вяжущее — тампонажный портландцемент для «холодных» скважин Чернореченского завода; $\text{В}/\text{Ц}=0,5$, температура 20°C , давление — атмосферное. Включенные факторы были совместимы и независимы. Области определения и интереса, а также основной уровень факторов выбирали исходя из имеющихся априорной информации и данных однофакторных экспериментов.

Выбор интервалов варьирования основывался на априорной информации: точность фиксирования факторов высокая, т. е. концентрацию веществ, входящих в состав исходного цементного раствора, нужно было задавать с погрешностью не более 1 %; диапазон изменения параметра оптимизации S_p узкий; информация

Матрица планирования, порядок проведения и результаты опытов

Номер опыта	Порядок проведения опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_1X_2=X_3X_4$	$X_1X_3=X_2X_4$	$X_1X_4=X_2X_3$	Y_1	Y_2	\bar{Y}
1	8, 13	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	83	79	81
2	3, 12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	96	94	95
3	11, 15	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	94	96	95
4	6, 14	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	85	81	83
5	2, 4	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	91	95	93
6	5, 7	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	87	81	84
7	1, 9	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	90	88	89
8	10, 16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	100	98	99

о кривизне поверхности отклика отсутствует. Данному случаю соответствует ситуация выбора широких интервалов варьирования факторов, размер которых превышает 20 % от области определения факторов.

Для построения плана оптимизации и его реализации выбрали реплику с наибольшей разрешающей способностью, так как априорная информация об эффектах взаимодействия отсутствовала. В данном случае наиболее важны парные взаимодействия факторов, поэтому была выбрана полуреплика от полного факторного эксперимента 2^4 , планы с разрешающей способностью IV и генерирующим соотношением $X_4=X_1X_2X_3$. Матрица планирования, а также порядок проведения и результаты опытов приведены в табл. 3.15.

Реализованное планирование и расчеты при общем количестве опытов 16 позволили построить математическую модель процесса и выявить оптимум. Адекватное уравнение регрессии имеет вид:

$$Y = 89,9X_0 + 2,88X_1 + 1,13X_2 + 4,63X_3 + 0,38X_4 + 2,13X_1X_2 - \\ - 0,38X_1X_3 - 1,63X_1X_4;$$

$$X_1X_2=X_3X_4; X_1X_3=X_2X_4; X_1X_4=X_2X_3,$$

где Y — параметр оптимизации S_p , %; X_1 — X_4 — концентрации соответственно калийно-щелочной жидкости затворения, жидкого эмульгатора-стабилизатора, твердого эмульгатора-стабилизатора и полимерной добавки ГКЖ, %.

Установлено, что для получения 100 %-ной стабильности пеноцементного раствора его состав должен быть следующим: 5 %-ный водный раствор КЩР, 0,5 % жидкого и 0,05 % твердого эмульгаторов и до 0,9 % полимерной добавки. Значимость коэффициентов эффектов взаимодействия $X_1X_2=X_3X_4$ указывает на то, что имеется физико-химическое взаимодействие факторов, обеспечивающее

Влияние SiO_2 -препаратов на подвижность и сроки схватывания базового раствора ($\text{В/Ц}=0,5$)

Состав раствора	Сроки схватывания, ч—мин, при	
	+20 °С	—5 °С
Вяжущее+КЩР+ SiO_2 -аэросил	0—50	1—30
	1—45	3—10
Вяжущее+КЩР+ SiO_2 -бутоксинаэросил	0—55	1—40
	1—50	3—00

Примечание. Растекаемость по ГОСТ 1581—78.

повышение стабильности раствора, причем с повышением концентрации добавок характер этого взаимодействия усиливается.

Технологические свойства, растекаемость, сроки схватывания. В табл. 3.16 приведены значения растекаемости и сроков схватывания для невспененного «базового» раствора с добавками аэросила и бутуксинаэросила при температурах +20 и —5 °С; влияние этих добавок на подвижность и сроки схватывания раствора незначительно. В табл. 3.17 даны значения растекаемости и сроков схватывания для того же раствора с полимерной добавкой ГКЖ-94. Влияние этой добавки, особенно при ее концентрации более 0,1—0,15 % и отрицательной температуре раствора, достаточно сильное: при увеличении ее концентрации от 0,05 до 0,2 % подвижность раствора при 20 °С возрастает с 19 до 24 см, а сроки схватывания увеличиваются в 3,5—4,5 раза; при концентрации 0,3 % и выше сроки схватывания могут увеличиться на порядок.

Таблица 3.17

Влияние добавки ГКЖ-94 на растекаемость и сроки схватывания базового раствора ($\text{В/Ц}=0,5$)

Концентрация добавки, %	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч—мин	
		начало	конец
0,01	18/17	0—50/1—35	1—50/3—15
0,05	19/19	1—00/2—10	2—10/4—00
0,10	21/20	1—20/2—30	2—40/4—25
0,15	22/21	3—00/5—20	6—00/10—00
0,20	24/23	5—40/9—30	10—00/12
0,30	24/23	7—10/12	12/24

Примечание. В числителе — при +20 °С, в знаменателе — при —5 °С.

Таблица 3.18

Влияние добавок жидких эмульгаторов (пенообразователей) и ГКЖ-94 на растекаемость и сроки схватывания невспененного цементного раствора (В/Ц=0,5)

Состав раствора	Растекаемость, см, при		Сроки схватывания, ч—мин, при	
	+20 °С	—5 °С	+20 °С	—3 °С
ТЦ+Н ₂ О	24	—	7—00 10—00	—
КЩР-5	18	17	0—45 1—50	1—35 3—00
КЩР-5+0,5 % α-олефин-сульфоната	23	20	1—20 3—05	3—00 5—50
КЩР-5+0,5 % «афрокс-200»	21	19	1—10 2—30	2—30 4—10
КЩР-5+0,1 % ГКЖ-94	21	20	1—20 2—40	2—30 4—25
КЩР-5+0,5 % «афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	22	20	1—20 2—45	2—30 4—50

Примечания. 1. ТЦ — тампонажный цемент для «холодных» скважин, содержащий 0,05 % бутксиаэросила. 2. В числителе — начало схватывания, в знаменателе — конец схватывания.

В табл. 3.18 приведены растекаемость и сроки схватывания невспененного цементного раствора с оптимальными концентрациями пенообразователей и добавкой ГКЖ-94, а в табл. 3.19 — сроки загустевания и схватывания цементного раствора при различных концентрациях КЩР (ТЦ — тампонажный цемент для «холодных» скважин, содержащий 0,05 % бутксиаэросила).

Анализ этих данных показывает, что с введением в цементный раствор добавок ПАВ его подвижность во всех случаях повышается, а сроки схватывания увеличиваются; время загустевания наступает обычно раньше, чем даже начало схватывания. Заметное влияние на эти характеристики оказывает и отрицательная температура. Повышение подвижности цементного раствора под влиянием ПАВ можно объяснить образованием на поверхности дисперсных частиц цемента толстой гидратной оболочки коллоидного строения, препятствующей сцеплению частиц друг с другом и понижающей пластическую прочность раствора. Повышение подвижности цементного раствора (это наблюдается и при введении ГКЖ-94) можно объяснить образованием на поверхности частиц вяжущего гидрофобной конденсационной пленки, имеющей с ней на поверхности контакта одинаковый электрический заряд; это

Кинетика структурообразования невоспененного цементного раствора при различной степени минерализации

Состав раствора	Растекаемость, см, при 20 °С	Время загустевания, ч—мин, при		Сроки схватывания, ч—мин, при	
		+20 °С	—5 °С	+20 °С	—5 °С
КЩР-2,2+0,5 % «афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	26	4—20	8—30	2—30 8—30	9—00 12 ч
КЩР-2,5+0,5 % (афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	23	1—40	3—50	1—50 3—40	4—00 7—15
КЩР-3,3+0,5 % «афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	22	1—20	3—05	1—40 3—10	3—25 5—55
КЩР-5+0,5 % «афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	22	1—05	2—05	1—20 2—45	2—30 4—50

способствует отталкиванию частиц и также повышает общую подвижность раствора.

Увеличение сроков схватывания при совместном вводе обеих добавок объясняется наличием у них поверхностно-активных свойств, приводящих к адсорбции ПАВ на поверхности частиц цемента, и замедлением процессов гидратации, что особенно заметно при отрицательных температурах. На подвижность цементного раствора, сроки загустевания и схватывания влияет степень минерализации раствора: чем выше концентрация КЩР, тем раствор менее подвижен. При увеличении концентрации КЩР в 2 раза (с 2,5 до 5) сроки схватывания уменьшаются в 1,1—1,6 раза, однако такое заметное действие КЩР начинает оказывать при концентрации 2,5 % и выше.

Таким образом, регулируя концентрацию добавки ГКЖ-94 и степень минерализации раствора при неизменных оптимальных концентрациях остальных ингредиентов, можно регулировать время загустевания и сроки схватывания для тех или иных температурных условий применения раствора.

Прочность. Температурные условия влияют на прочность пеноцементного камня, особенно в ранние сроки. Так, при снижении температуры твердения с +5 до —5 °С прочность камня через 2 сут снижается в 2,7—3,6 раза, а через 7 и 28 сут — в 1,2—1,5 раза (табл. 3.20). Основная прочность камня достигается к 7 сут; в этот период прочность в 1,3—2,7 раза снижают добавки α -олефинсульфоната и ГКЖ-94; в поздние сроки их влияние слабеет и камень с добавками оптимального состава почти так же прочен, как и базовый без добавок (табл. 3.21).

Прочность на сжатие не вспененного цементного камня с различными добавками, МПа

Состав раствора	Время твердения, сут								
	2			7			28		
	+5 °С	0 °С	-5 °С	+5 °С	0 °С	-5 °С	+5 °С	0 °С	-5 °С
КЩР-5 (базовый)	7,4	5,2	2,7	21,0	19,3	14,0	29,8	28,3	24,8
КЩР-5+0,5 % α-олефинсульфоната	5,7	1,9	1,5	12,8	12,7	11,9	19,9	19,0	15,9
КЩР-5+0,5 % «аф- рокс-200»	7,0	3,5	2,6	20,0	18,3	14,1	29,7	28,4	23,7
КЩР-5+0,1 % ГКЖ-94	2,7	2,3	1,8	14,6	12,3	9,3	18,8	15,3	13,5
КЩР-5+0,5 % «аф- рокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	2,6	1,9	1,9	13,6	11,0	9,0	19,0	15,5	14,8

Проницаемость. Коэффициенты водопроницаемости камня различного состава, твердевшего при -5°C , даны в табл. 3.22. Видно, что у всех образцов к 7 сут водопроницаемость резко падает и к 30 сут образцы практически непроницаемы.

Подвижность. Исследования вспененного (пеноцементного) раствора оптимального состава и камня на его основе позволяют рассматривать его как структурированную систему, приближающуюся по своим структурно-механическим свойствам к свойствам твердых тел. Так, изучение влияния плотности вспененного раствора на его растекаемость показало, что с уменьшением плотности за счет увеличения содержания в нем объема пузырьков воздуха подвижность раствора резко падает: при снижении плотности раствора в 2,3 раза растекаемость его уменьшается в 1,4 раза; это связано, очевидно, с повышением модуля упругости

Таблица 3.21

Прочность образцов не вспененного цементного камня оптимального и базового составов при -5°C , МПа

Состав раствора	Время твердения, сут					
	2	7	28	50	180	360
КЩР-5 (базовый)	2,7	14,0	24,8	40,0	47,0	48,5
КЩР-5+0,5 % ПАВ+ +0,1 % ГКЖ-94 (опти- мальный)	1,9	9,0	14,8	35,2	38,2	41,6

Водопроницаемость пеноцементов с различными добавками, $K_v \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$

Состав раствора	Время твердения при -5°C , сут		
	2	7	28
КЩР-5 (базовый)	0,11	0,01	0
КЩР-5+0,5 % α -олефинсульфоната	0,47	0,12	0,041
КЩР-5+0,1 % ГКЖ-94	0,31	0,10	0,023
КЩР-5+0,5 % «афрокс-200»+0,1 % ГКЖ-94	0,28	0,08	0,04

системы [40]. С понижением температуры раствора его подвижность также уменьшается главным образом за счет повышения вязкости жидкой фазы (табл. 3.23).

Прочность. Исследование прочности пеноцементного камня в зависимости от его плотности и времени твердения показало, что она хорошо описывается полиномом второй степени вида

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2,$$

где y — значения предела прочности при сжатии; x — плотность пеноцементного камня.

Результаты лабораторных испытаний 166 образцов пеноцементного камня были обработаны на микромодульной ЭВМ «Ванг-2200В» по программе БЕЙСИК (табл. 3.24).

Видно, что при заданной надежности коэффициент корреляции для 2-суточных образцов равен 0,96, для 7-суточных — 0,99, 28-суточных — 0,98, т. е. довольно высок.

Проницаемость. Исследовались также такие важные свойства пеноцементного камня, как его водопоглощение и водопроницае-

Таблица 3.23

Влияние плотности пеноцементного раствора на его растекаемость, см

Плотность раствора*, кг/м^3	Температура раствора, $^\circ\text{C}$	
	+20	-5
1780—1820 (невспененный)	22	20
1350—1450	21	19,5
1100—1200	19	17
910—1100	18	16
750—820	17	14

* Состав раствора оптимальный; при данном соотношении ингредиентов в лабораторных условиях при атмосферном давлении удавалось получить пеноцементный раствор плотностью до 300 кг/м^3 .

Таблица 3.24

Результаты статистической обработки зависимости $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ для различных сроков твердения при -5°C

Срок твердения, сут	a_0	a_1	a_2	Надежность	Коэффициент корреляции	Стандартная ошибка	Количество измерений
2	2,82	-3,61	6,85	0,93	0,96	1,25	62
7	-2,24	1,85	27,25	0,99	0,99	2,45	66
28	6,09	-5,33	47,38	0,97	0,98	6,53	38

мость. Установлено, что со снижением плотности образцов водопоглощение уменьшается, что следует объяснить снижением капиллярного подсоса вследствие уменьшения объема «скелета» вяжущего. У образцов пеноцементного камня без ГКЖ-94 объемная влажность в результате капиллярного подсоса может быть в 2,5 раза выше, чем с ГКЖ-94: полимерная добавка, интенсивно полимеризующаяся в щелочной среде, способствует коагуляции пор и снижению капиллярного подсоса.

Водопроницаемость пеноцемента зависит не только от возраста, но и от плотности камня (табл. 3.25). Так, при снижении плотности с 1800 до 970 кг/м^3 водопроницаемость возрастает в 23 раза через 2 сут и в 60 и 70 раз — через 7 и 28 сут твердения

Таблица 3.25

Водопроницаемость пеноцементного камня, полученного в лабораторных условиях, $K_v \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$

Плотность камня, кг/м^3	Время твердения, сут		
	2	7	28
1780—1850	0,82	0,08	0,04
	0,98	0,10	0,11
1540—1690	1,08	0,67	0,30
	6,10	2,14	2,08
1310—1440	3,13	2,47	1,81
	15,70	12,44	4,90
1120—1250	5,94	4,23	2,33
	19,36	15,80	8,93
930—1000	6,44	4,85	2,87
	30,37	19,50	17,70

Примечание. В числителе — с добавкой ГКЖ-94, в знаменателе — без добавки.

соответственно; у образцов пеноцемента без ГКЖ-94 водопроницаемость возрастает соответственно в 30, 150 и 200 раз. Со временем водопроницаемость уменьшается: у образцов с добавкой ГКЖ-94 — в 2,2—15 раз (в зависимости от плотности камня), у образцов без добавки ГКЖ-94 — в 1,7—4 раза. Коэффициент водопроницаемости пеноцементного камня оптимального состава всегда в 4—7 раз ниже, чем у образцов без кольматирующей добавки; при длительном твердении пеноцемента его водопроницаемость остается примерно на уровне образцов месячного возраста.

Структурная пористость, микроструктура, фазовый состав. Для исследования структурной пористости пеноцементного камня был использован метод ртутной пориметрии (ртутный поромер низкого и высокого давлений итальянской фирмы «Карло Эрба»). Параллельно изучались образцы пеноцементного камня, полученные в лаборатории, на стендовой установке ПО «Нижевартовскнефтегаз», и взятые с устья скв. 1442-Самотлор после ее цементирования пеноцементом. При этом были построены интегральные и дифференциальные кривые изменения структурной пористости и показано влияние условий твердения образцов на распределение и объемы пор по их размерам, прочность и проницаемость камня.

В табл. 3.26 приведены сводные результаты этих исследований, из которых следует, что с увеличением давления твердения в 30 раз суммарная пористость уменьшается с 79 до 55 % (в 1,4 раза). Наиболее заметно изменение пористости у образцов, твердевших при малых давлениях: при снижении давления твердения с 1,0 до 0,5 МПа суммарная пористость возрастает в 1,2 раза, тогда как при снижении давления с 3 до 2 МПа пористость возрастает лишь в 1,04 раза; при снижении давления твердения до атмосферного суммарная пористость увеличивается в 1,1 раза по сравнению с образцами, твердевшими при давлении

Таблица 3.26

Распределение пор по радиусам r , мкм

Давление твердения, МПа	Общая порис- тость, $\epsilon \cdot 10^3$		$r > 1$		$1 > r > 10^{-1}$		$10^{-1} > r > 10^{-2}$		$10^{-2} > r > 50 \times$ $\times 10^{-4}$		$\tau_{сж}$, МПа	$K, 10^{-15} \text{ м}^2$
	м³/кг	%	Объем пор									
			м³/кг	%	м³/кг	%	м³/кг	%	м³/кг	%		
3,0	0,530	55	0,160	30,2	0,111	21,0	0,188	35,4	0,071	13,4	3,66	1,5
2,0	0,550	58	0,185	33,6	0,143	26,0	0,156	28,4	0,066	12,4	3,35	3,4
1,0	0,728	64	0,323	44,2	0,108	14,9	0,214	29,5	0,083	11,4	2,30	5,6
0,5	0,874	68	0,399	45,7	0,204	23,2	0,193	22,1	0,078	9,0	1,58	5,5
Лабораторный образец	0,766	79	0,436	56,9	0,122	16,0	0,164	21,4	0,044	5,7	2,70	4,9

0,5 МПа. Установлено, что у пеноцемента, твердевшего при 2 и 3 МПа, поры радиуса более 20 мкм практически отсутствуют; при атмосферном давлении поры данного радиуса и более имеются. У всех образцов отмечено наличие пор радиуса менее 50×10^{-4} мкм.

Анализ результатов исследований позволил выделить три группы пор: непроницаемые микропоры радиусом $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ мкм, поры среднего радиуса от $5 \cdot 10^{-2}$ до 1 мкм и проницаемые макропоры радиусом более 1 мкм. С увеличением давления твердения образцов объем непроницаемых микропор возрастает и, как следствие, проницаемость образцов уменьшается, а прочность увеличивается. Это способствует формированию более плотной структуры пеноцементного камня с глубиной, с повышенной прочностью и пониженной проницаемостью.

Микроструктура пеноцементного камня исследовалась комплексно методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии для получения снимков пор с большой глубиной резкости и высокой разрешающей способностью. Это позволило наглядно проследить процессы формирования пористой микроструктуры и поверхности пузырька воздуха в камне, межпузырьковых перегородок из вяжущего на различных стадиях гидратации цемента, определить форму и фактические размеры пор и перегородок. Для исследований использовались образцы пеноцементного камня, твердевшие при -5°C в течение 12 ч, 2, 5 и 7 сут, а также стендовые образцы и образцы, взятые при цементировании скважин.

Анализ данных электронной микроскопии (рис. 3.5 на вкладке) позволил установить, что через 12 ч твердения поры представлены в основном макропорами размером от 6 до 60 мкм. Эти поры разделены перегородками вяжущего различной толщины (1,5 мкм и меньше), вплоть до толщины слоя частичек твердого эмульгатора и жидкой пленки ПАВ. Если в первый момент после затвердения пеноцементного раствора на поверхности воздушного пузырька находится жидкая пленка ПАВ, то по мере гидратации вяжущего толщина ее постепенно уменьшается, вплоть до исчезновения, когда поры свободно сообщаются между собой с образованием заполненных жидкостью затвердения легкопроницаемых макропор и каналов размером 10—18 мкм. Однако по мере твердения такие макропоры постепенно зарастают продуктами полимеризации кремнийорганической добавки и выпадающими кристаллами гидратных новообразований волокнисто-нитевидного и пластинчатого габитуса.

Были обнаружены новообразования пластинчатой и гексагональной формы как в виде отдельных кристаллов и сростков, так и в виде текстур. В камне много портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обычно интенсивно кристаллизующегося в цементных растворах при отрицательных температурах, и геля SiO_2 , который начинает интенсивно образовываться после 2 сут твердения, так что к 7 сут поры достаточно полно закольматированы; это положительно сказывается на снижении проницаемости и капиллярного подсоса.

Таким образом, даже в случае интенсивного водопритока в скважину, например при растеплении ММП, водонасыщение пеноцементного камня будет крайне замедленным, поэтому его теплофизические характеристики заметно не снизятся.

По пористости пеноцементов определяется область их применения: высокопористые с относительной пористостью более 52 % хорошо проницаемы для жидкости и газов, их можно использовать для крепления призабойной зоны пескопроявляющих скважин; низкопористые, где вероятность сообщения пузырьков мала, — для цементирования обсадных колонн.

Представляло интерес выявить взаимосвязь между пористостью пеноцементного камня и его основными свойствами — плотностью ρ , пористостью ϵ_0 , проницаемостью K , прочностью σ , прочностью сцепления с металлом σ_c и теплопроводностью λ . Для этого использовали параметр \bar{R} — условно-средний радиус пор:

$$\bar{R} = \frac{R_1 \Pi_1 + R_2 \Pi_2 + \dots + R_n \Pi_n}{\Pi_1 + \Pi_2 + \dots + \Pi_n}$$

или

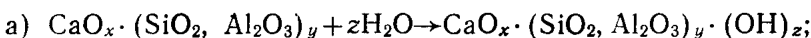
$$\bar{R} = \frac{\sum R_i \Pi_i}{\sum \Pi_i}; \quad R_i = \frac{R_{i \max} + R_{i \min}}{2},$$

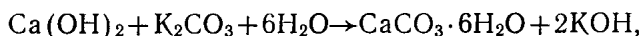
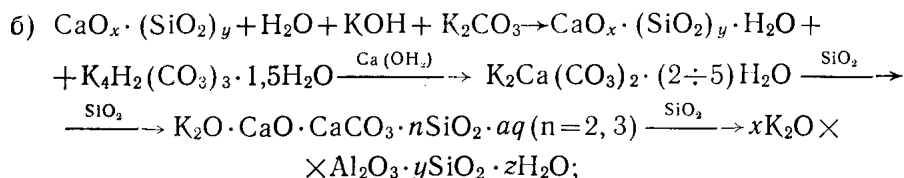
где R_i — средний размер радиусов пор в данном диапазоне измерений, мкм; Π_i — содержание пор, %.

Результаты статистической обработки полученных данных на ЭВМ показали, что изменение плотности, прочности, прочности сцепления камня с металлом и проницаемости камня от \bar{R} описывается квадратичной, а пористость и теплопроводность — линейной зависимостями; коэффициенты корреляции соответственно равны 0,98—0,99 и 0,95—0,99. Уравнения регрессии, описывающие взаимосвязь между перечисленными параметрами, приведены в табл. 3.27, из которой видно, что эти важнейшие свойства пеноцементного камня предопределяются его пористостью и размером пор. Регулируя размер пор в пеноцементном камне и его пористость, можно изменять его основные технологические свойства для решения различных практических задач.

Хорошие технологические свойства камня тампонажного пеноцемента во многом обусловлены фазовым составом образующих его минералов. Для исследований фазового состава лабораторных, стендовых и взятых с устья скважины образцов использовались параллельно два метода: дифференциально-термический и рентгеноструктурный. Оба метода показали, что фазовый состав всех образцов в целом идентичен, но отличается от состава обычных тампонажных цементов:

1) наличием калийно-щелочной жидкости затворения вяжущего ($K_2CO_3 + KOH$), посредством которой в твердеющую систему в большом количестве вводятся ионы OH^- :





в результате чего образуются следующие основные минералы: низкоосновные кальциевые гидросиликаты тоберморитовой группы типа CSH(B) состава $[\text{CaO}_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z]$, калиевые гидрокарбонаты $[\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$, калиево-кальциевые гидрокарбонаты $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot (2 \div 5) \text{H}_2\text{O}]$, калиево-кальциевые гидроксисиликаты $[\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{SiO}_2] \cdot aq$, калиевые гидроалюмосиликаты $[x(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ и кальциевые гидрокарбонаты $[\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{KOH}]$, которые обеспечивают прочность камня (см. рис. 3.3, а, б);

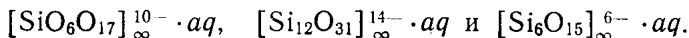
2) наличием высокополимеризованных кремнекислородных радикалов $[\text{Si-O}]$, которое приводит к образованию в щелочной сре-

Т а б л и ц а 3.27

Результаты статистической обработки зависимостей основных свойств пеноцементного камня от его пористости

Свойство	Уравнение регрессии	a_0	a_1	a_2	Надежность	Коэффициент корреляции	Стандартная ошибка
Плотность ρ	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$	-10,75	6,18	-0,79	0,985	0,993	4,93
Пористость ε_0	$y = a_0 + a_1x$	-0,46	0,25	—	0,991	0,995	1,29
Газопроницаемость K	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$	23,32	-15,56	2,57	0,961	0,980	1,03
Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$	19,93	34,64	-7,64	0,983	0,990	2,18
Прочность сцепления σ_c	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2$	-40,88	23,16	-3,09	0,999	0,999	1,24
Теплопроводность λ	$y = a_0 + a_1x$	1,41	-0,25	—	0,960	0,950	1,86

де в присутствии кремнийорганических соединений и синтетических препаратов кремнезема связей типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, которые являются «катализаторами» полимеризации кремнекислородных радикалов типа



Высокополимеризованные кремнекислородные радикалы — основная структурная единица низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморита $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] \cdot (\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (риверсайдит, пломбиерит), ксонотлита $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{OH})_2$ (гиллебрандит, фошагит) и гиролита $\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (окенит, некоит, трускоттит), являющихся основными носителями конечной прочности камня.

Представляло интерес создать кристаллохимическую модель участка структуры пеноцементного камня с учетом значимости эффектов физико-химического взаимодействия всех ингредиентов, входящих в состав раствора. На поверхности воздушного пузырька расположен тонкий слой пенообразователя, углеводородные радикалы CH которого направлены внутрь пузырька, а полярные радикалы $(\text{OH})^-$ — наружу. Полярные радикалы OH^- , а также катионы Ca^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , Fe^{2+} , замещающие щелочной катион в молекуле пенообразователя, физико-химически взаимодействуют с OH^- -группами полимерной добавки.

Силоксанные связи полимерной добавки вступают во взаимодействие с силоксанными связями аэросила, частички которого расположены на внешней поверхности пузырька и через свои OH^- -группы связаны с цементной матрицей. Внутри пузырька углеводородные радикалы пенообразователя связаны через свои связи $\text{CH}-\text{CH}$ с углеводородными радикалами полимерной добавки, OH^- -группы которой соединены с атомами кремния.

Таким образом, в рассматриваемом участке структуры пеноцемента, который представляет собой как бы единую кристаллохимическую систему, степень полимеризации возрастает с удалением от центра пузырька, достигая максимума на границе аэросил-цементная матрица. Это обеспечивает максимальную прочность и эластичность оболочки пузырька. Степень полимеризации минимальна в центре пузырька, где происходит интенсивная конденсация кремнекислородных радикалов, сопровождающаяся гелеобразованием. Это приводит к коагуляции пор и препятствует проникновению в них воды. Экспериментальные исследования показали, что при исключении одного из компонентов системы, например, жидкого эмульгатора, стабильность пеноцементного раствора резко падает (до 65,5 %) вследствие нарушения единства кристаллохимического взаимодействия.

Таким образом, пузырек газа в пеноцементах покрыт многослойной оболочкой (типа «сэндвич»): изнутри слой SiO_2 -гидрогеля, затем через связи $\text{HO}-\text{HC}$ слой ПАВ, потом по связям $-\text{CH}-\text{HO}-\text{Si}-$ слой кремнийорганической жидкости, далее по свя-

зи Si-O-Si слой SiO₂-аэросила, который по группам Si-OH связан с цементной матрицей (перегородкой). Наличие такой оболочки с кристаллохимически активными по отношению друг к другу слоями делает пузырьки газа (воздух) в пеноцементе баро- и термостабильными; при повышении давления происходит интенсивное перераспределение пузырьков в мелкие фракции с сохранением исходной плотности раствора и система не дегазируется, как в аэрированных растворах, а уплотняется с повышением прочности камня и снижением его проницаемости.

Многослойная структура оболочки пузырька подтверждена исследованиями границ пузырьков (пор) в пеноцементе по методу РЭМ и определением распределения элементов Ca, K, Al, Fe и Si по толщине оболочки пузырька методом электронного микрозондирования (проводилось в Институте кристаллографии АН СССР совместно с В. В. Илюхиным). Распределение этих элементов на границе пузырька носит закономерный характер (имеются в виду экстремумы, говорящие о наличии 3—4 слоев определенного состава).

Теплофизические характеристики пеноцементного камня определялись на специально изготовленном приборе конструкции Зап-СибНИГНИ, действие которого основано на методе двух температурно-временных интервалов. Один из спаев дифференциальной термодпары был помещен внутрь образца, а другой — в нагреватель, обеспечивающий постоянную температуру; измерение теплофизических характеристик сводилось к фиксированию двух промежутков времени, соответствующих двум заданным показаниям гальванометра; диаметр образцов пеноцемента $40 \cdot 10^3$ мкм, толщина $(6—8) \cdot 10^3$ мкм.

В табл. 3.28 приведены экспериментальные характеристики теплофизических свойств сначала высушенного до постоянной массы и затем полностью насыщенного водой пеноцементного камня

Т а б л и ц а 3.28

Экспериментальные теплофизические характеристики пеноцементного камня

Плотность высушенных образцов, кг/м ³	Объемная влажность, %	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	Коэффициент температуропроводности, 10 ⁻⁹ м ² /с	Теплоемкость, 10 ⁻³ Дж/(кг·°С)
490—560	0 15—24	0,095—0,111 0,193—0,204	327—266 248—203	0,139—0,050 0,081—0,084
740—800	0 29—36	0,151—0,172 0,307—0,323	272—210 242—202	0,050—0,068 0,082—0,092
860—890	0 40—45	0,164—0,230 0,385—0,440	269—202 245—179	0,047—0,085 0,091—0,122
1140—1150	0 43—48	0,257—0,289 0,516—0,529	226—190 222—186	0,066—0,088 0,099—0,116

различной плотности. Из табл. 3.28 видно, что теплофизические свойства пеноцементного камня главным образом зависят от объемного содержания в нем воздуха, его влажности, времени и условий твердения, наличия тех или иных добавок и т. д. С увеличением плотности камня теплопроводность возрастает, увеличивается также его объемная влажность (максимальное водопоглощение). Так, для образцов плотностью 490—560 кг/м³ коэффициент теплопроводности сухих образцов составляет $(0,095 \div 0,111) \times 1,16$ Вт/(м·°С), а для образцов плотностью 1140—1150 кг/м³ — $(0,516 \div 0,529) \cdot 1,16$ Вт/(м·°С). Максимальное водопоглощение у образцов плотностью 1140—1150 кг/м³ и составляет 43—48 %. У образцов плотностью 490—560 кг/м³ объемная влажность в 2—2,9 раза меньше и составляет 15—24 %.

Результаты обработки экспериментальных данных на ЭВМ показали, что зависимость коэффициента теплопроводности образцов от их плотности носит линейный характер как для сухих, так и для влажных образцов с коэффициентом корреляции 0,95—0,98.

У пеноцемента с добавкой ГКЖ-94 коэффициент теплопроводности в 1,5 раза ниже, чем без ГКЖ-94; коэффициент температуропроводности высушенных и влажных образцов пеноцементного камня с увеличением его плотности уменьшается: для высушенных образцов с 327 до $190 \cdot 10^{-9}$ м²/с, для влажных — с 248 до 186×10^{-9} м²/с. Теплоемкость пеноцементного камня с увеличением его плотности и влажности возрастает от 0,039 до $0,088 \cdot 10^{-3}$ Дж/(кг·°С) для высушенных образцов и от 0,081 до $0,122 \cdot 10^{-3}$ Дж/(кг·°С) для влажных.

Стендовые испытания тампонажного пеноцемента проводились для исследования его основных технологических свойств в динамических условиях с использованием стандартного цементировочного оборудования и передвижного компрессора высокого давления, а также для определения стабильности раствора в условиях всестороннего давления и основных физико-механических и специфических свойств затвердевшего в этих условиях пеноцементного камня. Стендовые испытания являлись промежуточным этапом между лабораторными исследованиями и опытно-промышленными испытаниями на реальных скважинах, так как они позволяли получить пеноцементный камень со свойствами, близкими к таковым для камня, формирующегося в скважине.

Стендовые испытания проводились на территории тампонажной конторы № 1 ПО «Нижевартовскнефтегаз», а подготовительные работы — в лаборатории промысловых и тампонажных растворов Главтюменнефтегаза. Для исследований был использован тампонажный цемент для «холодных» скважин Чернореченского цементного завода, содержащий 0,05 мас. ч. бутоксиаэросила.

В табл. 3.29 приведены основные результаты предварительных лабораторных испытаний невспененного цементного раствора с различной концентрацией КЩР, проведенных с целью уточнения его оптимального состава, исходя из необходимого времени начала схватывания раствора в условиях Самотлорского месторождения.

Основные свойства не вспененного цементного раствора

№ п/п	Состав растворов	Ж/С	Расте- кае- мость при +20 °С, см	Время загусте- вания, ч—мин		Сроки схватывания, ч—мин			
				+20 °С	-3 °С	-20 °С		-3 °С	
						начало	конец	начало	конец
1	КЩР-1,25+0,5 % ПАВ+ +0,1 % ГКЖ-94	0,6	24	6—00	10—00	7—50	10—30	>12	>24 ч
2	КЩР-2,2+0,5 % ПАВ+ +0,1 % ГКЖ-94	0,55	19	1—55	5—30	3—10	8—50	>6	>12 ч
3	КЩР-2,5+0,5 % ПАВ+ +0,1 % ГКЖ-94	0,5	19	0—25	0—50	0—45	2—05	1—20	4—00
4	КЩР-2,5+0,5 % ПАВ+ +0,1 % ГКЖ-94	0,6	23	0—45	1—15	0—55	2—05	1—30	3—20

Наиболее приемлемой оказалась концентрация КЩР, равная 2,5 % при отношении Ж/С-0,6, с учетом того, что процесс затворения и закачки цементных растворов при цементировании кондукторов на Самотлорском месторождении длится в пределах 1 ч. Данная концентрация КЩР при неизменных концентрациях других ингредиентов (п. 4) была принята для проведения стендовых, а затем и опытно-промышленных испытаний.

Для стендовых испытаний пеноцементного раствора нами совместно с В. П. Детковым (ВНИИКрнефть) была изготовлена стендовая установка, состоящая из семи патрубков из НКТ диаметром 63,5 мм и длиной 1,5 м каждый. На концах патрубки имели приваренные металлические задвижки на рабочее давление 10 МПа. Между собой патрубки соединялись с помощью быстроразъемных соединений. Каждый патрубок содержал образцовый манометр на рабочее давление 6 МПа. Стендовая установка включала гидравлический активатор-диспергатор конструкции ВНИИКрнефти, регулировочный патрубок с задвижкой, емкость для исходного цементного раствора, ЦА-320М, УКП-80 и другие необходимые элементы. По своим конструктивным элементам стендовая установка, процесс проведения эксперимента и обработка полученного материала аналогичны таковым, приведенным в работе [23]; условия выдерживания раствора в патрубках и методы исследования полученных образцов отличались.

В результате проведения стендовых испытаний было установлено следующее:

1) при разгерметизации патрубков, хранившихся в вертикальном положении 2 сут при окружающей температуре $-2 \div -3$ °С, частично выходил воздух, причем наибольшее его количество вышло из патрубков, где пеноцементный раствор имел наибольшую степень аэрации;

2) затвердевший камень, полученный из раствора оптимального состава, во всех случаях имел 100% -ную стабильность (свободное воздушное пространство в верхней части патрубков не обнаружено). В патрубке, где твердел раствор аналогичный, но без добавки ПАВ, стабильность составила 65,5 %;

3) при обработке образцов на токарном станке с поверхности образцов «отстреливались» кусочки камня, что указывало на наличие избыточного давления внутри воздушных пузырьков в массе камня;

4) прочность и плотность образцов по высоте столба патрубка практически не менялись;

5) образцы, помещенные на 1 ч в воду, имели нулевую газопроницаемость.

В табл. 3.30 приведены обобщенные основные физико-механические свойства стеновых образцов пеноцементного камня, твердевшего в условиях всестороннего давления при различных степенях аэрации. Видно, что при одинаковой степени аэрации исходного цементного раствора с увеличением давления твердения плотность камня, его прочность и прочность сцепления с металлом увеличиваются, а проницаемость уменьшается. Увеличение степени аэрации цементного раствора приводит к уменьшению плотности камня и, соответственно его прочности.

Так, при увеличении степени аэрации при прочих равных условиях в 1,9 и 3,1 раза плотность камня уменьшается соответственно в 1,5 и 1,9 раза, а прочность при сжатии — в 2,7 и 4,8 раза; газопроницаемость возрастает соответственно в 1,2 и 1,7 раза, прочность сцепления камня с металлом уменьшается в 2,6—3 раза. В табл. 3.30 (нижняя строка) представлены сравнительные данные по аэрированному цементному камню того же состава, но

Таблица 3.30

Основные физико-механические свойства стеновых образцов пеноцементного камня

Степень аэрации раствора	Давление твердения, МПа	Стабильность, %	Плотность камня, кг/м³	Общая пористость, %	Газопроницаемость, 10 ⁻¹⁵ м²	Прочность, МПа		Прочность сцепления камня с металлом, МПа
						при сжатии	при изгибе	
8	0,5	100	960—990	61	5,5	1,58	0,4	0,043
8	1,0	100	1100—1150	55	5,6	2,30	1,1	0,082
8	2,0	100	1270—1310	48	3,4	3,35	1,3	0,220
8	3,0	100	1350—1410	45	1,5	3,66	1,5	0,240
15	1,0	100	700—750	71	6,8	0,85	0,4	0,027
25	1,0	100	550—600	77	9,6	0,47	—	0,032
8	2,0	65,5	1570—1610	Не определялась	14,8	6,20	—	0,394

Примечание. Образцы-цилиндры 62×62 мм и стандартные образцы-балочки 40×40×160 мм твердели 2 сут при —3 °С.

без добавки пенообразователя. Видно, что при прочих равных условиях стабильность раствора снизилась до 65,5 %, плотность его увеличилась до 1570—1610 кг/м³, т. е. в 1,2 раза. Несмотря на сравнительно высокую прочность камня, газопроницаемость его возросла в 4,4 раза, что говорит о наличии в структуре хорошо сообщаемых каналов.

Проведенные стендовые испытания позволили:

1. Отработать основные технологические приемы приготовления исходного цементного раствора, содержащего все необходимые компоненты, а также приемы цементирования с компрессором УКП-80 (была отмечена простота и технологичность этих работ).

2. Подтвердить мнение о том, что пеноцементный раствор значительно более стабилен, чем обычный аэрированный; пеноцементный раствор оптимального состава, твердевший в условиях всестороннего давления при различной степени аэрации, во всех случаях имел 100 %-ную стабильность. Аэрированный раствор того же состава, но без добавки пенообразователя имел стабильность 65,5 %, т. е. примерно в 1,5 раза меньшую; при этом газопроницаемость камня возросла в 4,4 раза.

3. Подтвердить данные лабораторных исследований о том, что с увеличением давления твердения пеноцементного раствора плотность, прочность и прочность сцепления камня с металлом труб увеличиваются. Увеличение степени аэрации раствора приводит к снижению плотности затвердевшего камня и его прочности. При этом, несмотря на частичную дегазацию такого раствора при снятии в патрубках давления, газопроницаемость образцов относительно низкая. Те же образцы, помещенные на 1 ч в воду, показали нулевую газопроницаемость.

4. На основании полученных положительных результатов испытаний низкотемпературной модификации тампонажного пеноцемента азотам рекомендовать его для опытно-промышленных испытаний при цементировании обсадных колонн в условиях низких положительных и отрицательных пластовых температур. Эти исследования позволили разработать прикладную модель комплексно стабилизированных тампонажных пеноцементных растворов типа азотам, которая позволяет получать качественные растворы этого типа применительно к различным геолого-физическим условиям цементирования различных скважин. Формула модели следующая: гидравлически активное вяжущее кристаллизационного твердения + жидкость затворения + жидкий эмульгатор + твердый эмульгатор + кольматирующая добавка-гидрофобизатор + воздух (газ).

В качестве *вяжущего* могут быть использованы: серийно выпускаемые тампонажные портландцементы для «холодных» и «горячих» скважин, низкогигроскопичные, коррозионно-стойкие, расширяющиеся, облегченные и специальные цементы и смеси для конкретных условий применения, а также высокомарочные строительные портландцементы.

В качестве *жидкости затворения* могут быть использованы: вода, слабые и концентрированные водные растворы солей и щелочей, естественные минерализованные и соленые воды, специальные жидкости затворения, например солегидрогелевые, которые подбираются применительно к типу вяжущего и конкретным гео-лого-физическим условиям цементирования.

Жидкий эмульгатор подбирается применительно к типу жидкости затворения вяжущего и температурным условиям цементирования и обеспечивает вспенивание и частичную стабилизацию раствора; в качестве жидкого эмульгатора рекомендуется использовать высокоактивные, анионоактивные и неионогенные ПАВ и их смеси.

Твердый эмульгатор — высокодисперсные синтетические и природные препараты и порошки глинозема и кремнезема и других веществ, обладающие высокоразвитой удельной поверхностью и физико-химической активностью по отношению к полярным радикалам жидкого эмульгатора и кристаллохимически совместимые с вяжущим, жидкостью затворения и продуктами химических реакций их взаимодействия.

В качестве *кольматирующей добавки-гидрофобизатора* могут быть использованы вещества полимеризационного твердения, интенсивно полимеризующиеся в структуре раствора и камня и обладающие кристаллохимической активностью к их составляющим. Добавки, вводимые в раствор, могут оказывать комплексное влияние на свойства раствора и камня.

Газообразной фазой могут служить различные газы и смеси: воздух, азот, выхлопные газы ДВС, применяемые в зависимости от существующих способов газирования, устройств агрегатов. Дополнительно раствор может содержать различные добавки (ускорители, замедлители) и инертные наполнители для улучшения его кольматирующей способности и других свойств.

Данные исследований позволяют сделать вывод о том, что в сложных условиях МПП наиболее прост и эффективен способ цементирования скважин с применением быстротвердеющих супероблегченных тампонажных растворов, нормально схватывающихся и твердеющих при низких положительных и отрицательных температурах и имеющих низкую теплопроводность во всем интервале разреза МПП. Впервые такой материал, получивший название аэротам (азированный тампонажный материал) был разработан в 1975 г. в СССР.

Нормальное схватывание и твердение растворов типа аэротам при отрицательных температурах достигается применением калийно-щелочной жидкости затворения (КЩР). Диспергированные пузырьки газа, придающие раствору и камню повышенные теплоизолирующие свойства, частично стабилизируются добавкой жидкого эмульгатора (ПАВ), подбираемого применительно к типу и характеру жидкости затворения.

Для дополнительной комплексной стабилизации газовой фазы в растворе используется высокодисперсная твердая фаза — твер-

дый эмульгатор, кристаллохимически активный по отношению к составляющим цемента и цементного раствора и обладающий поверхностной активностью к полярным радикалам жидкого эмульгатора. В качестве твердого эмульгатора могут быть использованы природные и синтетические кремнезем и глинозем, в частности: аэросил и его производные, сипласт и его производные, цеолиты, различные глинопорошки и пр. Фактическая стабильность растворов аэротам в скважинах при полном соблюдении рецептурной части и технологии приготовления и цементирования достигает до 100 %. Благодаря комплексной стабилизации раствор сохраняет высокое газосодержание и низкую теплопроводность в процессе длительного твердения при давлениях в несколько десятков мегапаскалей.

Низкая теплопроводность камня в течение длительного времени достигается введением в состав раствора полимерной добавки, например кремнийорганической жидкости, которая, полимеризуясь в структуре камня, резко сокращает капиллярную пористость, и снижая тем самым его водогазопроницаемость. Важнейшее свойство аэротам — его легкорегулируемая низкая плотность по всему стволу скважины и хорошая кольматирующая способность (особенно поровых коллекторов), что позволяет избежать недоподъемов раствора в условиях АНПД и пластовых поглощений, характерных для подмерзлотных толщ. К настоящему времени различными модификациями аэротам зацементирован ряд скважин в самых различных регионах страны и накоплен определенный опыт по практическому применению. По результатам внедрения раствор принят межведомственной комиссией Мингео СССР, Миннефтепрома и Мингазпрома и рекомендован Госпланом СССР к широкому практическому использованию. Аналог аэротам в 1980 г. предложен фирмой «Халлибартон» в США, где он уже нашел достаточно широкое применение при цементировании скважин в различных условиях.

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ ГЛУБОКИХ СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ СОЛЕВОЙ АГРЕССИИ

Влияние минерализованных сред на свойства тампонажных цемента и составляющих их минералов при повышенных температурах

Характер влияния концентрированных растворов различных солей на процессы длительного твердения тампонажного цемента и составляющих его минералов до сих пор изучен недостаточно, несмотря на очень большое число работ по солевой коррозии цемента и бетонов. Различным вопросам теории и практики твердения и повышения долговечности строительных цемента и бетона в солевых средах посвящены работы известных советских ученых — цементников и бетонщиков [9, 18, 25, 28, 29, 32, 36, 38].

Большая часть этих исследований выполнена для нормаль-

ных температур и давлений при затворении цемента водой и твердении его в контакте с солевыми растворами невысоких концентраций (до 20 %).

Влияние солей на свойства тампонажных цемента при повышенных температурах изучено значительно хуже, однако различные аспекты этого вопроса рассматривали известные советские ученые — химики и буровики [7, 21, 27, 30, 31, 37].

В этих работах не ставилась задача установления наличия и характера взаимосвязи между кинетикой изменения физико-механических свойств камня тампонажных цемента и составляющих его минералов и кинетикой вызывающих эти изменения физико-химических процессов, происходящих с вяжущими в этих условиях (образование и изменение состава гидратных фаз, составляющих цементный камень; изменение степени гидратации исходных минералов, объемные изменения — расширение и контракция, формирование физической структуры камня и др.).

Такие исследования были проведены в 1969—1982 гг. автором совместно с В. С. Данюшевским, Ф. Шмальфельдом, Д. Сауга и П. Х. Чжао [10—13 и др.]. Результаты этих исследований позволяют ответить на вопрос о том, в какой мере можно рассчитывать на долговечность камня тампонажных цемента и составляющих его минералов в условиях, максимально приближенных к условиям глубоких скважин.

Твердение при температурах до 90 °C

Исходные материалы, аппаратура и методика эксперимента

Применялись концентрированные водные растворы солей NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ и MgSO₄ квалификации «х. ч» (табл. 3.31, 3.32).

На растворах указанных солей при В/Ц=0,5 затворялись и в них твердели образцы камня тампонажных цемента и составляю-

Таблица 3.31

Применяемые концентрации солевых растворов

Соль	Растворимость, %, при температуре, °C		Применяемая концентрация солей, %	Концентрация, % от концентрации насыщения при температуре, °C		Плотность раствора, кг/м ³
	20	70		20	70	
NaCl	35,9	37,5	28,8	80,2	76,8	1162
KCl	34,2	48,4	27,4	80,1	56,1	1136
CaCl ₂	74,5	141,6	59,6	80,0	42,1	1329
MgCl ₂	54,6	62,4	43,7	80,0	70,0	1251
MgSO ₄	35,1	59,2	28,5	81,1	48,1	1232
Na ₂ SO ₄	19,2	44,1	15,4	80,2	34,9	1124

Таблица 3.32

Соль	Растворимость, г/100 г Н ₂ О при температуре, °С			Применяемая концентрация солей			
				г/100 г Н ₂ О (концентрация насыщения при 100 °С)	% от концентрации насы- щения при температуре, °С		
	120	160	200			120	160
NaCl	40,6	42,8	46,0	39,1 (ρ = = 1220)	96,3	91,4	85,0
MgCl ₂	86,9	95,3	135,3	73,1 (ρ = = 1390)	84,1	76,7	54,0

щих их минералов, полученные обжигом и помолом до $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ смесей чистых окислов по методике С. В. Огорокова — Ю. М. Бутта. Часть образцов затворялась водой и после расформовки через 1 сут их также помещали в раствор соли; все растворы каждые 3 мес заменялись свежими.

Образцы (кубы $19,1 \times 19,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ испытывались на сжатие через 1, 2, 3, 7, 28, 60, 90, 120 и 365 сут — по три образца на каждый срок при температуре твердения 20 и 70 °C на ручном гидрпрессе; прочность при изгибе определялась для призм $(10 \times 10 \times 30) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ на приборе «Кюля» в те же сроки. Расширение (линейное) определялось на призмах $(10 \times 10 \times 30) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ по замеру линейного размера образца на длиннотере ИЗВ-1 перед измерением его прочности. Контракция определялась капиллярным способом в термостатированных при 20 и 70 °C суспензиях и выражалась изменением суммарного объема системы минерал—раствор (в $\text{мм}^3/\text{г}$ массы порошка минерала); применялись капилляры длиной 170 мм с объемом 1 $\text{мм}^3/\text{мм}$ длины.

Исследования фазового состава минералов, составляющих цементный камень, включали в себя рентгеноструктурный фазовый (качественный и количественный) анализ, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы (ДТА), инфракрасную абсорбционную спектроскопию (ИКС). Микроструктура определялась электронно-микроскопическим анализом свежего скола образцов методами одноступенчатых самооттененных платиноуглеродных реплик и растровой электронной (сканирующей) микроскопии; пористость цементного камня определялась методом ртутной порометрии низкого и высокого давлений.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S})$. При затворении C_3S * водой и твердении в

* В работе для краткости цементные минералы обозначаются в общепринятой сокращенной форме записи: $\text{CaO}—\text{C}$, $\text{SiO}_2—\text{S}$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—\text{C}_3\text{S}$, $\text{CaCO}_3—\text{CC}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2—\text{CH}$; ГСК — гидросиликаты кальция, ГСМ — гидросиликаты магния, ГХСК — гидрохлорсиликат кальция $\text{C}_3\text{S} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ГОХК — гидрооксихлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ГСАК — гидросульфалюминат кальция $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ГСФК — гидросульфогеррит кальция $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ГХАК — гидрохлоралюминат кальция $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ГКАК — гидрокарбоалюминат кальция $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

ней при 20 °С прочность цементного камня возрастает по логарифмическому закону; через 120 сут она составляет ≈ 60 МПа. При 70 °С твердение идет медленнее; после 60 сут, достигнув максимума (22,9 МПа), прочность камня уменьшается. Причина этого — появление рентгеноаморфной фазы $C_2SH(C)$, фиксируемой ДТА и ИКС и сопровождаемой выщелачиванием цементного камня.

Все исследованные соли изменяют процесс твердения C_3S . Так, в $NaCl$ прочность повышается примерно в 3 раза при 20 °С и в 1,7 раза при 70 °С, причем при 20 °С прочность более высокая, чем при 70 °С. Но даже при 20 °С через 90 сут прочность начинает уменьшаться. При 70 °С максимальная прочность через 60 сут твердения больше, чем в воде, однако после этого также начинается ее спад.

Трехкальциевый силикат в KCl твердеет аналогично $NaCl$, только спад прочности начинается позже. Фазовый анализ показывает в камне C_3S с $NaCl$ при 70 °С через 120 сут, кроме ГСК типа C_2SH и портландита, наличие C_3SH_2 . Тоберморитоподобные фазы существуют лишь в гелеобразном состоянии. Характерно, что степень гидратации C_3S в воде, $NaCl$ и KCl (60 сут, 70 °С) почти одинакова (91,5 %), причем при 20 °С она выше (96 %). В камне C_3S , твердевшем в $NaCl$ и KCl в течение 120 сут при 70 °С, имеются две различные по морфологии фазы: одна крупнозернистая, рыхлая, состоящая из гексагональных чешуек $Ca(OH)_2$ и октаэдров KCl с размером кристаллов 2—4 мкм; другая, мелкозернистая — ГСК.

В $CaCl_2$ трехкальциевый силикат твердеет иначе. При 20 °С твердение замедляется; к 60 сут прочность составляет 41 МПа, после чего она начинает падать. Образцы покрываются сеткой трещин, расширение ≈ 1 %. Повышение температуры до 70 °С ускоряет рост прочности — ее максимум достигается уже после 7 сут, причем прочность по сравнению с H_2O в 2 раза больше. Но потом прочность также снижается — уже через 28 сут расширение составляет 11 % и появляются тонкие трещины.

C_3S в $CaCl_2$ при 20 °С показывает сильное уменьшение контракции (\approx в 3 раза меньше, чем в воде), так как основная фаза камня — маловодный гидроксихлорид кальция $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot XH_2O$. При 70 °С в камне C_3S есть также $Ca(OH)_2$, $C_5S_6H_5$, $C_2SH(A)$, C_2SH_2 , C_3SH_2 , $C_4S_5H_5$, ЗГОХК и ГХСК. Через 60 сут прочность падает и ГОХК больше не наблюдается. Таким образом, распад ЗГОХК — причина разрушения камня C_3S в $CaCl_2$.

При затворении C_3S водой с последующим хранением в растворе $CaCl_2$ наблюдается быстрое разрушение образцов. К 18 сут все образцы имеют много трещин, расширение ≈ 15 %; к 28 сут прочность образцов не выше 0,5 МПа, расширение ≈ 27 %.

При затворении хлоридом магния C_3S быстро схватывается и образует камень большой прочности, который к 28 сут полностью разрушается как при 20, так и при 70 °С. Основной фазой при 20 °С уже через 20 мин после затворения является ГОХК; кроме него, $C_3S_{исх}$, СН, ЗГОХК, ГОХМ и ГСМ. Брусит МН возникает

лишь через 60 сут. При 70 °С основной фазой также является ГОХ; кроме него, $C_3S_{исх}$, СН, МН, ЗГОХК и C_2SH_2 .

Особенность твердения C_3S в $MgCl_2$ — отсутствие в составе цементного камня ГСК. Взаимодействие иона Mg^{2+} с C_3S происходит, очевидно, на стадии растворения исходного минерала; твердая фаза состоит преимущественно из ГОХК (со временем распадаются), брусита $Mg(OH)_2$ и кремнегеля $SiO_2 \cdot nH_2O$; ион Ca^{2+} переходит в раствор, образуя $CaCl_2$. Распад ГОХК приводит к разрушению цементного камня, которое сопровождается его интенсивным расширением, вызванным появлением большого количества $Mg(OH)_2$. Твердение C_3S в $MgCl_2$ сопровождается активной контракцией, значения которой во всех случаях выше, чем в воде и других солях из-за активного образования и перекристаллизации высоководных ГОХК и ГСМg. Характерно, что степень гидратации C_3S в $MgCl_2$ составляет 100 % уже к 60 сут, в то время как контракция продолжает расти и через 2 года с момента затворения.

В растворе сульфата магния C_3S твердеет иначе, чем в $MgCl_2$ — в частности, нет резких спадов прочности, рост температуры с 20 до 70 °С влияет мало. Поверхность образцов покрыта плотным слоем кристалликов гипса; внутри образцы сухие, с заметной пористостью; большая часть пор имеет радиус 0,125 мкм (на порядок выше, чем в $NaCl$).

Расширение камня C_2S в $MgSO_4$ не происходит. Основной фазой камня C_3S в $MgSO_4$ в интервале 20—70 °С является СН; в небольших количествах присутствуют ГСК, гидрооксисульфаты и гидросульфоалюминаты Mg, гипс; при 70 °С (120 сут) — гидросиликаты магния.

Пониженная или отрицательная контракция обусловлена образованием высоководных гидрооксисульфатов магния и гипса. При твердении C_3S в Na_2SO_4 цементный камень при 20 °С через сутки имеет прочность порядка 35 МПа; к 90 сут она достигает 64 МПа. При 70 °С через сутки прочность ниже — 21,4 МПа, но к 120 сут она составляет 65,4, а к 365 сут — 75 МПа при полном отсутствии расширения. Основные фазы — СН, ГСК ($CSH-II$, C_3SH_2 , тобермориты) и гипс. В камне C_3S в Na_2SO_4 две группы пор — радиусом $2 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-2}$ мкм. Суммарная пористость больше, чем в $NaCl$, но меньше, чем в $MgSO_4$. Камень C_3S , твердевший в Na_2SO_4 , лучше окристаллизован, зерна его мельче, чем в H_2O ; он более прочен. В целом затворение C_3S на Na_2SO_4 и $MgSO_4$ и твердение в контакте с ними допустимы.

Анализ результатов исследований фазового состава и микроструктуры ряда характерных образцов камня C_3S , твердевших в солях и (для сравнения) в воде, показал, что однозначное и полное определение фаз, составляющих цементный камень, возможно лишь при комплексном применении методов ДТА, рентгеноструктурного и ИК-спектрального анализов в сочетании с прямыми исследованиями микроструктуры камня методами электронной микроскопии (в основном растровой). Это обусловлено спецификой

возникающих фаз: аморфизированная фаза, если ее мало, фиксируется только ИКС; если много — еще и ДТА; кристаллохимические аналоги типа ГСК и твердые растворы ГАК и ГАФК с размером кристаллов более 10^{-5} см хорошо фиксируются рентгеноструктурными методами.

Для C_3S , например, на кривых ДТА эндозффект при $150^\circ C$ (KCl) обусловлен разложением минералов тоберморитовой группы и гиролита $C_2S_3H_2$, а также геля SiO_2 . Эндозффекты при $200-225^\circ C$ (Na_2SO_4 и $MgCl_2$) обусловлены разложением тоберморита (подтверждается также X-данными) и/или бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Эндозффекты в интервале $525-545^\circ C$ (H_2O , KCl, Na_2SO_4) вызваны разложением $Ca(OH)_2$, C_3SH_2 и $C_2SH(B)$; наличие последнего подтверждается X-данными: $d/n=4,75$; $2,26 \text{ \AA}$. В случае $MgCl_2$ здесь имеем дублет — $420^\circ C$ (C_3SH_2 , $C_2SH(A)$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и $650^\circ C$ — $C_2SH(B)$, C_3S .

Для KCl и Na_2SO_4 имеем минимум на кривой ДТА при $875^\circ C$ (разложение C_3SH_2 и/или плавление тенардита Na_2SO_4 — подтверждается X-данными). Степень химически связанной воды: $W_{\text{хим max}}=33,8\%$ с $MgCl_2$, $W_{\text{хим min}}=17,1\%$ с Na_2SO_4 . Однозначной зависимости между $W_{\text{хим}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ нет: так, минимуму $\sigma_{\text{сж}}$ в H_2O соответствует $W_{\text{хим}}=24,2\%$, а максимуму $\sigma_{\text{сж}}$ в Na_2SO_4 — меньшее $W_{\text{хим}}=17,1$. Между $W_{\text{хим}}$ и K существует однозначная зависимость: максимуму $W_{\text{хим}}$ в $MgCl_2$ ($33,8\%$) соответствует максимум контракции, а минимуму $W_{\text{хим}}$ в KCl ($23,4\%$) — минимум контракции.

X-данные также говорят о том, что фазовый состав камня C_3S , твердевшего в солях, отличается от обычного. Например, с Na_2SO_4 характеристическими фазами являются: $C_3S_2H_3$, $C_2SH(B)$, $C_2SH(C)$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $2 Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$, CS_2H_2 , C_3SH_2 , $C_2SH(A)$, C_2SH_2 , $CSH(B)$, $C_2S_3H_2$ ($2,81 \text{ \AA}$), C_9S_6H , C_8S_3H ($2,72 \text{ \AA}$), C_6S_6H , C_3S_2H . Кроме того, в образцах присутствуют CC , $CaSO_4 \times 0,5H_2O$ ($3,02$; $1,84 \text{ \AA}$). Это подтверждается данными ИКС, которые, в частности, говорят о наличии соединений с радикалами $[SO_4]^{2-}$: пики на 635 , 690 и $1132 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ характеризуют соединения типа $[Ca-SO_4-Si-OH]$; пик $1132 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям $[SO_4]^{2-}$ в соединениях типа $(Na-SO_4)$ или $(Na-Ca-SO_4-Si-OH)$.

Изучение микроструктуры образцов C_3S методом платиноуглеродных реплик (ПЭМ) и электронно-растровой (сканирующей) микроскопии (РЭМ) показало, что изменение фазового состава гидратных новообразований при твердении в контакте с солями приводит во всех случаях к значительному изменению микроструктуры. Для образцов C_3S с H_2O характерно наличие волокнистых агрегатов ГСК типа C_2SH_2 и большого количества мелкодисперсной извести. В образцах C_3S с Na_2SO_4 преобладают гелевидные ГСК типа тоберморитов, встречаются также гексагональные и округлые кристаллы комплексных солей и тенардита Na_2SO_4 . Структура в целом более мелкозернистая, чем в случае H_2O , что и определяет ее большую прочность.

$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$). Нарастание прочности $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в H_2O идет по логарифмическому закону, но очень медленно. Степень гидратации к 365 сут при 20 °C $S=31\%$, $\sigma_{\text{сж}}=6,8$ МПа, $\sigma_{\text{изг}}=2,4$ МПа; при 70 °C $\sigma_{\text{сж}}=11,8$ МПа, $S=53,5\%$. Цементный камень состоит из $\beta\text{-C}_2\text{S}_{\text{исх}}$, $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, C_3SH_2 и $\text{CSH}(\text{B})$.

В NaCl $\beta\text{-C}_2\text{S}$ твердеет, как и в H_2O ; ускорение при 20 °C наступает после 120 сут, при 70 °C после 28 сут KCl на $\beta\text{-C}_2\text{S}$ влияет аналогично. Основные фазы те же: в NaCl появляется ГОХК , а в KCl — ГХСК .

Расширение образцов незначительно, контракция, особенно при 70 °C, ниже, чем в воде. Микроструктура камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$, особенно в KCl , является более однородной и мелкозернистой, чем в C_3S . CaCl_2 на $\beta\text{-C}_2\text{S}$ влияет по-иному. При 20 °C первые 14 сут $\beta\text{-C}_2\text{S}$ вообще не твердеет, но к 28 сут прочность сильно растет, достигая к 365 сут максимума — 65 МПа. Расширение при этом меньше, чем в воде, а контракция максимальна и вдвое меньше, чем в воде.

При 70 °C прочность в CaCl_2 всегда выше, чем в воде, достигая к 120 сут 89 МПа. Расширение камня в CaCl_2 сначала меньше, чем в воде, но потом оно растет и к 365 сут составляет 1,3 %; при этом контракция невелика.

По данным фазового анализа можно заключить, что конечными продуктами, кроме исходного минерала, являются в основном ГСК ; камень $\beta\text{-C}_2\text{S}$ состоит из ГОХК , $\text{CSH}(\text{B})$, тоберморита и $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$. Спад прочности при 70 °C через 120 сут вызван распадом ГОХ и сопровождается появлением СН .

При твердении $\beta\text{-C}_2\text{S}$, затворенного водой, в CaCl_2 к 90 сут прочность падает, образцы растрескиваются, так как ГОХ образуются в уже сформировавшемся камне. Твердение $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в MgCl_2 при 20 °C идет немного медленнее, чем в H_2O . К 90 сут образцы покрываются налетом $\text{Mg}(\text{OH})_2$, к 365 сут они растрескиваются. При 70 °C трещины появляются к 28 сут, и к 120 сут образцы разрушаются. При затворении $\beta\text{-C}_2\text{S}$ водой и последующем твердении в MgCl_2 разрушение образцов происходит в интервале 28—60 сут. Цементный камень $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в MgCl_2 при 20 °C состоит из исходного $\beta\text{-C}_2\text{S}$, брусита, портландита, ГОХК , ГХСК , C_3SH_2 , $\text{C}_2\text{S}_6\text{H}_{2,5}$; при 70 °C — из брусита, ГОХК , ГХСК , C_3SH_2 , $\text{C}_2\text{S}_6\text{H}_{2,5}$ и устойчивых в поздние сроки твердения ряда гидросиликатов и гидрооксихлоридов магния (в отличие от C_3S).

Сильное ускорение твердения $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в MgCl_2 при повышении температуры с 20 до 70 °C хорошо подтверждается процессами контракции: большее, чем при 70 °C, абсолютное значение контракции при 20 °C вызвано образованием ряда водосодержащих ГОХМ .

В отличие от C_3S , MgSO_4 на $\beta\text{-C}_2\text{S}$ действует при 20 °C замедляюще — до 14 сут прочность не растет, однако к 28 сут она достигает 34,5 МПа; к 365 сут она составляет 52,3 МПа. Рост прочности сопровождается ростом расширения (до 1,7 %).

При 70 °С твердение β -C₂S в MgSO₄, наоборот, ускоряется быстро (16,1 МПа к 3 сут), но потом оно замедляется, прочность падает и к 365 сут составляет 21,1 МПа.

Прочность на сжатие образцов β -C₂S, затворенных водой и твердевших в MgSO₄, к 90 сут значительно снизилась при росте расширения до 4—5 %, однако прочность их на изгиб осталась достаточно высокой (6,8 МПа). Микроструктура камня β -C₂S в MgSO₄ характеризуется хорошо окристаллизованными кристаллами новообразований и их агрегатами — это ГСК, гидрооксисульфаты магния и гипс. Отдельные агрегаты достигают размера 1—2 мкм. Значительная часть цементного камня представлена также аморфизированной гелеобразной массой, идентифицированной как гель ГСК и брусита. Степень гидратации β -C₂S при 20 °С через 365 сут в более крепкой, плотной зоне цементного камня почти вдвое выше (58 %), чем в его выщелоченной оболочке; при 70 °С степень гидратации примерно в 1,5 раза выше. Твердение в Na₂SO₄ ускоряется — при 20 °С к 365 сут прочность камня вдвое, а при 70 °С — втрое выше, чем в воде. Расширение при этом незначительно, иногда даже имеется усадка.

Основными конечными фазами камня β -C₂S в Na₂SO₄ являются CS, сам β -C₂S и ГСК состава C₄S₅H₅ и C₂SH(B). Комплексное исследование фазового состава и микроструктуры показало, что на кривых ДТА камня β -C₂S присутствует эндоэффект при 200—235 °С (H₂O, CaCl₂, MgSO₄, MgCl₂ и Na₂SO₄), отвечающий разложению тоберморитов. Минимум на кривой ДТА при 165 °С (MgSO₄) свидетельствует о разложении CSH с C/S=1; C₂SH₂ и эпсомита MgSO₄·7H₂O; при 70 °С (Na₂SO₄) — о разложении C₂SH₂ (подтверждается также максимумом на кривых ДТА при 595 °С). Эндоэффекты при 480—680 °С обусловлены дегидратацией α -, β -C₂SH; в MgCl₂ и MgSO₄ преобладает α -C₂SH (480—485 °С). При этом $\sigma_{сж}$ резко уменьшается, а K и P увеличиваются: когда же преобладает β -C₂SH (CaCl₂, 680 °С), $\sigma_{сж}$ максимальна.

По X-данным, β -C₂S в контакте с солями имеет более высокую степень гидратации и несколько иной фазовый состав, чем с H₂O. Так, с CaCl₂ возникают характеристические фазы Ca(OH)₂ (4,92 Å); C₂SH(B) — 3,38 Å; CSH(B) — 3,02 Å; C₂SH(C) — 2,76 Å; C₂SH(A) — 2,61 Å; C₆S₆H (2,34 Å). Это хорошо подтверждается данными ИКС, по которым можно четко зафиксировать C₂SH(B) и C₆S₆H (860, 970, 1010, 1070·10⁴ мкм⁻⁷). Поглощение на частоте 458·10⁴ мкм⁻¹ соответствует, очевидно, деформационным колебаниям молекул соединений с радикалами [ClO₄]⁻, а на частоте 970·10⁴ мкм⁻¹ — валентным колебаниям соединений с радикалом (ClO₃)⁻. Однако такие комплексы присутствуют в системе в ограниченном количестве.

Образцы β -C₂S, твердевшие в воде, имеют типичную микроструктуру: низкоосновные ГСК (C/S=0,8÷1,4) представлены волокнистыми агрегатами типа C₂SH₂, высокоосновные (C/S≥1,4) ГСК — C₂SH(A, B). Для микроструктуры образцов β -C₂S, твердевших в контакте с CaCl₂, характерно наличие мощных аморфизиро-

рованных гелеобразных оболочек между зернами β - C_2S при практически полном отсутствии окристаллизованных гидратных фаз, что хорошо подтверждается Х-данными. Отдельные элементы микроструктуры (зерна исходного β - C_2S , «склеенные» гелем гидратов) более крупные и благодаря наличию геля плотнее упакованы, что и обуславливает большую, чем в случае β - C_2S с H_2O , прочность.

$3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$. Трехкальциевый алюминат при 20 и 70 °С образует малопрочные структуры. Основные фазы — C_4AH_{13} (переходит в C_3AH_6), АН, ГКАК состава $C_3A \cdot CS \cdot H_{11}$ и портландит СН. Появление ГКАК при 70 °С через 60 сут вдвое увеличивает контракцию по сравнению с 20 °С. При твердении C_3A в NaCl и KCl при 20 °С ранняя прочность уменьшается, но в дальнейшем твердение идет нормально, по логарифмическому закону с ускорением в период 7—28 сут и замедлением к 90 сут. Прочность камня C_3A в KCl всегда выше, чем в NaCl; расширение невелико ($\approx 1\%$), СН на поверхности образцов не образуется.

Основная фаза камня C_3A в NaCl и KCl — гидрохлоралюминат кальция (ГХАК); хлориды замедляют переход C_4AH_{13} в C_3AH_6 , поэтому снижение прочности наблюдается лишь в поздние сроки во время этого перехода; переход сопровождается отрицательной контракцией, большей при 20, чем при 70 °С. Степень гидратации C_3A в NaCl и KCl также ниже (82 и 87 %), чем в воде (96,5 %), как при 20, так и при 70 °С. $CaCl_2$ резко повышает начальную прочность C_3A как при 20, так и при 70 °С, но уже через 2 сут образцы, которые представляют собой твердый керн в гелеобразной оболочке, разрушаются; к 120 сут образцы целиком растворяются. Камень C_3A в $CaCl_2$ состоит из ГХА, который сначала образует прочную структуру (кристаллический ГХА), а потом способствует ее разрушению (вторичный гелеобразный ГХА). Образование вторичного ГХА сопровождается увеличением контракции.

Затворение C_3A водой с последующим выдерживанием в $CaCl_2$ приводит сначала к слабому росту прочности, но уже к 7 сут камень начинает разрушаться. В среде $MgCl_2$ трехкальциевый алюминат — единственный минерал, который образует высокопрочный цементный камень, хотя деструктивные процессы все же происходят. При затворении C_3A хлоридом магния мгновенного схватывания, как у силикатов, не наблюдается, образцы твердеют нормально, достигая к 28 сут прочности 58,9 МПа; к 120 сут прочность снижается до 52,2 МПа. При 70 °С к 120 сут прочность камня C_3A составляет лишь 17,6 МПа; твердение сопровождается расширением (до 4 %). При твердении в $MgCl_2$ образцов C_3A , затворенных водой, расширение к 60 сут достигает 13 %, а прочность резко падает.

Камень C_3A в $MgCl_2$ состоит из ГХАК, C_4AH_{13} , ГКАК, АН и ГОХМ. Интересно изменение контракции — при 70 °С она гораздо выше, чем в воде, достигая через 60 сут 595 мм³/г (в 10 раз больше, чем в обычном цементе).

В это время в камне образуется так называемый вторичный, гелеобразный ГХА с большим водопоглощением и с плохими вяжущими свойствами (в отличие от кристаллического ГХА) и прочность камня снижается. По данным ЭМ, обе фазы ГХА могут присутствовать одновременно. C_3A способен к образованию довольно прочного цементного камня в концентрированных растворах $MgSO_4$; при $20^\circ C$ прочность камня C_3A через 1 сут уже 26,6 МПа; при $70^\circ C$ такая же прочность достигается к 120 сут, спадов прочности нет. Камень C_3A в $MgSO_4$ состоит в основном из C_4AH_{13} , ГСАК, ЗГСАК, ГОСМ. Возникновение ЗГСАК в нашем случае даже в поздние сроки к деструктивным процессам не приводит; более того, рост прочности в период 60—90 сут следует объяснять появлением ЗГСАК (этtringита) и гипса. Основными элементами микроструктуры камня являются гексагональные кристаллы ЗГСАК и C_4AH_{13} .

Контракция в системе $C_3A-MgSO_4$ при $20^\circ C$ больше, чем при $70^\circ C$, и является отрицательной; причина этого — переход $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в ГОСМ. Твердение C_3A в Na_2SO_4 при $20^\circ C$ идет по логарифмическому закону с небольшим ускорением в ранние сроки; при $70^\circ C$ прочность ниже, чем при $20^\circ C$; наблюдаются ее спады — к 90 сут при $20^\circ C$ и к 60 сут при $70^\circ C$. Спады прочности совпадают по времени с расширением камня (до 3 %). Фазовый состав камня тот же, что и в $MgSO_4$, но содержание продуктов гидратации иное — при $20^\circ C$ к 90 сут C_4AH_{13} больше, чем ГСАК, ЗГСАК (в 3 раза меньше, чем ГСА), C_3A и AN_3 .

При $70^\circ C$ к 90 сут основная фаза — C_3AH_6 ; есть также ЗГСАК, ГСАК (в 2 раза меньше), ЗГКАК, AN_3 , C_4AH_{13} . Причина снижения прочности при $70^\circ C$ — наличие C_3AH_6 . Полученные данные о хорошей устойчивости C_3A в концентрированной среде $MgCl_2$ позволяют сделать вывод о том, что для крепления скважин в среде бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ применение тампонажных композиций на основе цементов алюминатного твердения может оказаться эффективным.

Так как тампонажные портландцементы обычно содержат гипс, который регулирует сроки схватывания раствора и при взаимодействии с C_3A образует ЗГСАК (этtringит), исследовалось влияние солей и на смесь C_3A с гипсом, взятых в соотношениях, необходимых для образования ЗГСАК. Прочность камня на основе этой смеси при затворении водой составляет ≈ 25 МПа, т. е. значительно выше, чем у C_3A ; при затворении $NaCl$ и KCl прочный камень образуется лишь вначале, а затем прочность снижается. При этом в KCl начальная прочность выше, чем в $NaCl$, в $MgCl_2$ и Na_2SO_4 прочный камень вообще не образуется; интересно, что расширение при этом отсутствует. В $CaCl_2$ расширение достигает 8 %; камень образуется, но к 3 сут разрушается. Аналогичная картина и в $MgSO_4$, причем трещины в камне появляются уже через 2 сут; расширение при этом также велико — 12 %. Твердение C_3A с гипсом в $MgCl_2$ приводит к разрушению камня к 28 сут при расширении до 7 %.

При твердении смеси C_3A и гипса, затворенных водой, в растворах $NaCl$ и KCl прочность при отсутствии расширения снижается; в $CaCl_2$ расширение составляет 6 % к 2 сут и 10 % к 7 сут (камень разрушается через 3 сут), в $MgCl_2$ — 4 % к 7 сут (камень разрушается через 2 сут). В Na_2SO_4 при расширении 5 % камень начинает разрушаться через 7 сут; в $MgSO_4$ — через 120 сут. Во всех случаях основная фаза — эттрингит (для сульфатов), для хлоридов — ГХА, хотя ранняя прочность также обусловлена наличием ЗГСАК.

В камне с $MgCl_2$ эттрингит и ГСАК вообще не присутствуют, и прочность камня всегда мала; интересно, что с хлоридами гипс присутствует как в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, так и в виде $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, а в $CaCl_2$ через 60 сут — в виде $CaSO_4$. Возможно, вода гипса идет на образование ГХАК; при этом прочность падает. В сульфатах этого не наблюдается: в $MgSO_4$ сначала возникает ГСАК, затем — ЗГСАК и ГОСМ; в Na_2SO_4 основная фаза — ЗГСАК.

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 (C_4AF)$. Начальная прочность камня C_4AF при 20 и 70 °С в воде в несколько раз выше, чем у C_3A ; снижение прочности при 20 °С происходит медленнее, а при 70 °С прочность со временем растет, достигая к 365 сут 10—20 МПа на сжатие и 2,1—2,4 МПа на изгиб. Расширение при 20 °С — 3 %, при 70 °С — 0,2 %. При 20 °С в ранние сроки камень состоит из C_4AH_{13} , в поздние — из $C_3A(F)H_6$. При 70 °С фаза C_4AH_{13} отсутствует; есть гидроксид железа FH , ГКАК, СН. При 20—70 °С уже через 7 сут степень гидратации $S = 95 \div 96,5$ %; рост контракции связан с возникновением фазы ГКАК.

Твердение C_4AF в $NaCl$ и KCl аналогично C_3A , однако прочность камня в 1,5—2 раза выше; в KCl прочность выше, чем в $NaCl$, от 2 (20 °С, 120 сут) до 5 (70 °С, 3 сут) раз, однако спад прочности в KCl наступает раньше и развивается быстрее. Цементный камень состоит в основном из гексагональных ГХАК, C_4AH_{13} и их твердых растворов. При 20 °С в ранние сроки определяется ЗГХАК. Фаза C_3AH_6 появляется при 70 °С в KCl в поздние сроки, как и δ - FH . Степень гидратации C_4AF , особенно при 20 °С в $NaCl$, по сравнению с C_3A замедляется и составляет через 7 сут около 75 %.

Расширение при 20 °С меньше, чем в воде; при 70 °С оно, наоборот, значительно выше (до 2,5 %). Следы коррозии камня C_4AF в $NaCl$ и KCl визуальны не видны, однако образцы состоят как бы из двух частей — плотного ядра и более слабой оболочки со слоистой текстурой. Оболочка состоит из аморфизированных гелеобразных фаз FH и, возможно, ГХАК, а ядро — из хорошо окристаллизованных агрегатов ГХА (F)К и ГКА(F)К. При затворении C_4AF водой и твердении в солях со временем имеются спады прочности, особенно в KCl , где расширение максимально (2,5 %).

Браунмиллерит в $CaCl_2$ в отличие от трехкальциевого алюмината затворяется и твердеет нормально, но затем прочность резко падает. К 28 сут образцы полностью разрушаются; они состоят

из FH и гелеобразных ГХАК и FH , не обладающих прочностью. Расширение в этот период велико (5,8 %), к 365 сут оно достигает 13 %. Степень гидратации при 70 °C уже к 7 сут около 100 %, но контракция при 70 °C минимальна, что объясняется наличием в камне ГХА в виде маловодной кристаллической (негелеобразной) фазы. Твердение C_4AF в CaCl_2 при затворении его на воде, так же как и C_3A , идет со спадами прочности и сопровождается образованием трещин уже к 3 сут; расширение камня при этом достигает 3 %.

Твердение C_4AF в MgCl_2 начинается лишь к 3 сут, однако через 5 сут камень уже имеет прочность 23,5 МПа, а через 7 сут — 37,5 МПа; к 365 сут прочность снижается до 32 МПа.

При 70 °C цементный камень уже через сутки имеет прочность 28,5 МПа, через 3 сут — 42,2 МПа, однако от образца остается только плотное внутреннее ядро. Наружная оболочка образцов состоит в основном из брусита MH . Образцы разрушаются в результате двух идущих параллельно, деструктивных процессов — растрескивания и расслаивания. Твердение C_4AF , затворенного водой, в MgCl_2 сопровождается образованием трещин уже через сутки.

Основным минералом цементного камня в системе $\text{C}_4\text{AF}-\text{MgCl}_2$ является ГХАМ . При 20 °C есть еще C_4AH_{13} , C_4FH_{13} , ГКАМ , ГОХМ и ЗГХАК . При 70 °C через 3 сут в камне есть ГХАК , C_3AH_6 и C_4AH_{13} , ЕН , FH , ГОХМ , ГКАК , C_3FH_6 и C_4FH_{13} . К 120 сут основной фазой камня становится тахидрит — $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в сочетании с ГХАК , C_4AH_{13} и C_3FH_6 ; фаза C_3AH_6 в MgCl_2 неустойчива.

Разрушение цементного камня C_4AF в MgCl_2 , как и для C_3A , может быть связано с полиморфным превращением ГХА из хорошо окристаллизованной формы в псевдогелеобразную. Но при этом нет роста контракции; значит, разрушение C_4AF может быть связано и с образованием новых фаз с большим расширяющим действием — ЗГХАМ и ГХАМ . Эти фазы обнаружены методом ИКС; расширение к 120—365 сут составляет 2,8—4,6 %, т. е. вполне достаточно для разрушения сформировавшейся структуры. Контракция имеет тенденцию к снижению со временем, степень гидратации уже к 7 сут составляет 86,5 (20 °C) и 100 % (70 °C).

C_4AF в MgSO_4 при 20 °C прочный камень вообще не образует; при 70 °C прочность к 7 сут достигает 15,4 МПа, но затем образцы разрушаются. При затворении C_4AF водой и твердении в MgSO_4 такое разрушение происходит уже через сутки. В ранние сроки при 20 °C камень состоит из гипса, ГСАК , ГСФ , FH , C_3FH_6 ; в ядре преобладает $\text{C}_4\text{A}(\text{F})\text{H}_{13}$; к 120 сут основной фазой является гипс; другие фазы — ЗГСАК и ГОСМ .

При 70 °C в ранние сроки преобладают ГСАК и ГСФ в сочетании с гипсом, C_3AH_6 , C_3FH_6 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, C_4AF , $\text{C}_2\text{A} \cdot aq$, FH . К 28 сут исчезают входящие в ГОСМ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$; к 120 сут основной фазой является гипс в сочетании с ЗГСАК . Плотное ядро образца к 90 сут состоит из гипса, C_4AH_{13} , C_3AH_6 , M_4AH_{14}

и ЗГСАК. Степень гидратации S через 7 сут при 20 °C составляет 77 %, при 70 °C $S=95$ %. Таким образом, разрушение камня C_4AF в $MgSO_4$ вызывается образованием большого количества гипса и этtringита; отрицательная контракция связана с возникновением ГОСМ. Характерно, что расширение камня C_4AF в $MgSO_4$ сопровождается отрицательной контракцией; и то, и другое вызвано, очевидно, образованием высоководного ГОСМ.

В Na_2SO_4 браунмиллерит (C_4AF) твердеет нормально, достигая при 20 °C за 90 сут 43 МПа. Затем прочность резко падает до 3,2 МПа; при 70 °C картина та же, только спад наступает раньше — к 60 сут. Камень C_4AF в Na_2SO_4 состоит сначала из C_4AH_{13} , к 60 сут образуется ЗГСАК, к 120 сут — гипс, ГСАК, ГСФ и АН. Спад прочности к 90 сут связан с распадом ЗГСАК на ГСАК, гипс и АН; это хорошо подтверждает и отрицательная контракция.

При 70 °C в системе $C_4AF-Na_2SO_4$ основные фазы — C_3AH_6 , C_4AH_{13} , ЗГСАК, ГСАК, ГСФ, ГКАК и FH; к началу разрушения камня C_4AF из-за разложения этtringита появляется гипс. Гидратация C_4AF в Na_2SO_4 идет более ускоренно, чем в $MgSO_4$: степень гидратации к 7 сут составляет при 20 °C 85 %, а при 70 °C — 100 %.

Комплексное изучение фазового состава и микроструктуры камня C_4AF показало, что на ДТА-кривых эндоэффекты при 195—230 °C, отвечающие гексагональной фазе $C_4(A, F)H_{13}$, минимальны для H_2O и максимальны для $MgSO_4$. Этот минимум H_2O соответствует K_{max} , а максимум $MgSO_4$ — K_{min} , но характер изменения $\sigma_{сж}$ и $P_{со}$ временем аналогичен. Минимумы для кривых ДТА при 360—385 °C, наоборот, максимальны для H_2O и минимальны для $MgSO_4$; они говорят о наличии кубической фазы $C_3(A, F)H_6$. И опять интересная связь: максимальное содержание этой фазы соответствует K_{max} , а минимальное — K_{min} . Таким образом, минимум фазы $C_4(A, F)H_{13}$ и максимум фазы $C_3(A, F)H_6$ соответствуют K_{max} и наоборот: чем больше $C_4(A, F)H_{13}$ и чем меньше $C_3(A, F)H_6$, тем меньше K .

Эндоэффекты при 535—565 °C соответствуют $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ и закономерны лишь для H_2O , $CaCl_2$ и $MgSO_4$, а для $NaCl$ и Na_2SO_4 отсутствуют.

Х-данные говорят об изменении фазового состава при твердении в солях. Так, в $NaCl$ появляются характеристические фазы — компоненты ряда твердых растворов солей Фриделя — C_4FH_{13} (3,9; 3,03 Å); $CaCl_2$ (3,02; 2,31 Å); β - C_2AH_8 , C_4AH_{13} , α - C_4AH_{19} , $C_3A \cdot CC \cdot H_{12}$ (2,86 Å) и др. Данные ИКС подтверждают различие фазового состава: с H_2O преобладают фазы C_3AH_6 — C_3FH_6 (δ -поглощение $(OH)^-$ групп на частотах 950, 1020, и $1422 \cdot 10^4$ cm^{-1} ; γ -поглощение $(OH)^-$ групп на частотах 3368, 3550 и $3640 \cdot 10^4$ cm^{-1} , а с $NaCl$ — фазы $C_{2-4}(A, F)H_{8-19}$ (795 и $3425-3490 \cdot 10^4$ cm^{-1}). В последнем случае также можно говорить о наличии так называемых «солей Фриделя» состава $C_3(A, F) \cdot (Ca, Na)Cl \cdot 10H_2O$.

Микроструктура образцов C_4AF , твердевших в воде, также типична: объемно-слоистые агрегаты из хорошо окристаллизованных гидратных фаз, между которыми находится большое количество довольно крупных пор. Микроструктура образцов C_4AF , твердевших в контакте с $NaCl$, характеризуется наличием большого количества как довольно хорошо окристаллизованных, так и аморфизированных новых фаз гидратов и комплексных солей (подтверждается данными фазового анализа), что в конечном счете приводит к увеличению ее общей плотности и при благоприятном распределении пор по размерам — к возрастанию прочности цементного камня.

Тампонажные цементы. Проведенные исследования говорят о том, что для трех основных минералов тампонажного портландцемента C_3S , $\beta-C_2S$ и C_4AF наиболее агрессивным корродирующим агентом является $MgCl_2$; исключение составляет трехкальциевый алюминат C_3A . Представляло интерес изучить процессы твердения ряда стандартных и специальных, стойких в среде $MgCl_2$ алюминатных полиминеральных тампонажных цементов, затворенных концентрированным раствором $MgCl_2$, в условиях длительного контакта с ним же при температуре 70—90 °С.

Поэтому было исследовано влияние концентрированных водных растворов $MgCl_2$ на процесс твердения стандартного силикатного тампонажного портландцемента для «горячих» скважин Вольского цементного завода «Комсомолец» (ТЦ), различных шлакопортландцементов (ШПЦ), а также ряда термосолестойких расширяющихся тампонажных цементов, разработанных автором совместно с В. С. Данюшевским, П. Х. Чжао и Д. Сагуа. Это шлакопесчаные тампонажные цементы (ШПТЦ) с содержащей оксид магния расширяющей добавкой магнезиального шлака (МШ) при соотношении компонентов 3:2:1, белитокремнеземистый цемент (γ -БКЦ) с расширяющей добавкой магнезиального шлака (МШ) в соотношении 5:1, тампонажные цементы с добавками золы и содержащей оксиды магния и кальция расширяющей добавкой хроматного шлака в отношении 5:1:1, специальные составы расширяющихся тампонажных цементов на основе состоящего из стойких к $MgCl_2$ минералов CA_2 и CA высокоглиноземистого цемента ВГЦ с расширяющими добавками магнезиального шлака (МШ) в отношении 4:1 и металлургического магнезитового порошка (ММ) в отношении 9:1 и др.

Установлено, что при затворении ТЦ и ШПЦ концентрированным водным раствором $MgCl_2$ и при их последующем твердении в этом же растворе при 75 °С наблюдается быстрый рост начальной прочности цементного камня до 7 и 14 сут соответственно. Так, прочность камня ТЦ после 7 сут составляет 31,4 МПа, а ШПЦ — 31 МПа. Однако при дальнейшем твердении в этих условиях прочность камня резко снижается: к 28 сут образцы ТЦ и к 80 сут образцы ШПЦ полностью разрушаются. Важнейшие продукты взаимодействия ТЦ и ШПЦ с $MgCl_2$ при 75 °С — гидроксид магния, гидрооксихлориды магния и гидрохлорсиликаты

магния. Причины снижения и полного разрушения камня ТЦ и ШПЦ, по-видимому, те же, что и для минералов C_3S и $\beta-C_3S$, из продуктов гидратации которых и состоит этот цементный камень.

В этих же условиях образцы на основе ВГЦ с добавками ММ и МШ твердеют с постоянным ростом прочности. Через 365 сут прочность камня ВГЦ с добавкой ММ составляет 10,6 МПа, а с добавкой МШ — 8,9 МПа. Важнейшими продуктами гидратации ВГЦ с магнийсодержащими добавками в среде $MgCl_2$ являются Са-Mg-гидрогранаты и гидрохлоралюминат кальция, отличающиеся высокой стойкостью в этих условиях (рис. 3.6 на вкладке). В камне ВГЦ также обнаружены гидрокарбоалюминаты кальция и магния и гидроокись алюминия, способствующие уплотнению камня и повышению его водогазопроницаемости, однако характер микроструктуры камня мономинеральный (монокристаллического типа).

Это подтверждается исследованиями поровой структуры камня тампонажных цементов на основе ВГЦ и оксида Mg. Основная масса пор в камне на основе ВГЦ с добавками магнезиального шлака представлена микропорами радиусом $3,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ мкм (23,85—47,3 %) и пораи радиусом 0,10—1,0 мкм (39,8—63,1 %). Общая (суммарная) пористость несколько меньше пористости обычных тампонажных цементов. Распределение пор в термосоле-стойком цементе на основе ВГЦ и MgO гораздо благоприятнее, что и обеспечивает его низкую водопроницаемость в среде хлористого магния. В камне тампонажного цемента на основе ВГЦ с добавками металлургического магнезита доля микропор составляет уже 81,5—85,5 %, т. е. в 1,5—2 раза выше, чем в описанном выше случае. Суммарная пористость здесь также в 2 раза ниже, а прочность (как при изгибе, так и при сжатии) и долговечность камня значительно выше.

Проведенные исследования показали, что твердение тампонажных цементов и составляющих их минералов в концентрированных водных растворах солей при температуре до 90 °С и атмосферном давлении очень сильно отличается от твердения в разбавленных растворах солей, где оно хорошо изучено. При этом установлено, что сульфаты Mg и Na не представляют большой опасности для минералов цементного камня (особенно силикатных); наиболее опасной коррозионной средой являются $MgCl_2$ и соли на его основе (бишофит, карналлит). Установлено также, что C_3A в концентрированных солевых средах подвержен коррозии не больше, чем другие минералы; напротив, в ряде случаев он более стоек, чем C_4AF и минералы-силикаты (например, в $MgCl_2$).

Причина этого состоит в том, что в концентрированных солевых средах перекристаллизация $C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6$, происходящая с растворением первичного прочностного каркаса и сопровождающаяся разрушением цементного камня, задерживается во времени и происходит вяло, так как в камне образуется много новых гидратных фаз, более устойчивых, чем C_3AH_6 . Данные по фазовому составу камня в этих условиях обычно хорошо подтверждаются

данными по контракции, расширению и определению степени гидратации и ее скорости. При этом установлено, что прямая зависимость между контракцией и прочностью, на которую указывает С. М. Рояк [18], для наших условий не соблюдается: у C_3S , например, для одинаковой контракции при 20 и 70 °С прочность камня при 20 °С гораздо выше, чем при 70 °С.

Прямолинейная зависимость между контракцией и прочностью для обычных условий известна, но в наших условиях в связи с образованием большого числа комплексных солей и их распада характер контракции меняется (иногда она отрицательна). Большое практическое значение имеет вывод о повышенной стойкости в наиболее опасной среде $MgCl_2$ трехкальциевого алюмината C_3A и цементов не силикатного, а алюминатного твердения, содержащих в той или иной форме оксид магния. По данным наших исследований, для температур до 90 °С такие цементы показали нормальное твердение с постоянным ростом прочности в течение длительного времени (табл. 3.33). Был разработан ряд рецептур цементов алюминатного твердения, которые при введении некоторых добавок нормально затворяются насыщенным раствором хлористого магния и имеют достаточные подвижность и время загустевания, а также высокую прочность камня при сжатии и изгибе (соответственно около 10 и 4—5 МПа через 365 сут).

Твердение при температурах до 300 °С

Исходные материалы, аппаратура и методика эксперимента. В работе применялись водные растворы солей $NaCl$ концентрацией 39,1 г/100 г H_2O с плотностью 1220 кг/м³ и $MgCl_2$ концентрацией 73,1 г/100 г H_2O с плотностью раствора 1390 кг/м³. На растворах этих солей при В/Ц-0,5 затворялись и затем в них твердели образцы камня на основе тампонажных цементов различного состава и составляющих их минералов — $3CaO \cdot SiO_2 (C_3S)$, $\beta-2CaO \cdot SiO_2 (\beta-C_2S)$, $3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \times X (C_4AF)$. Твердение образцов происходило в гидротермальных условиях; режимы твердения (120 °С — 30 МПа; 160 °С — 50 МПа; 200 °С — 120 МПа) были выбраны в соответствии с известными рекомендациями МИНХиГП.

Образцы твердели в автоклавах конструкции ИКАН СССР из стали 1Х18Н10Т и сплава ЭИ-437Б в течение 3, 7, 14, 28, 90, 120, 210, 365 сут при 120, 160 и 200 °С со скоростью подъема 0,1 °С/с, давление в автоклаве определялось в соответствии с определенным коэффициентом его заполнения по диаграмме Д. Кеннеди. После того или иного срока твердения автоклав извлекался из печи и быстро охлаждался; такая «закалка» позволяла зафиксировать фазовый состав и микроструктуру цементного камня, характерную для тех или иных высоких температур и давлений. Остальная аппаратура и методика исследований аналогичны описанным в 4.2.1.

$3CaO \cdot SiO_2 (C_3S)$. При 120 °С C_3S интенсивно твердеет как в воде, так и в $NaCl$ с быстрым ростом ранней прочности и степени

Фазовый состав камня минерализованных тампонажных цементов
при температуре 20—90 °С

Твердая фаза — цементные минералы, цементы	Жидкая фаза — солевая среда затвердения и твердения	Основные конечные фазы цементного камня	Специфические особенности процессов твердения
C_3S , β - C_2S	$NaCl$, KCl , $CaCl_2$	$CSH(B)$, $C_2SH(B)$	Процесс твердения ускоряется; снижение прочности после 90—120 сут
C_3A	$NaCl$, KCl , $CaCl_2$	C_4AH_{13} , C_3AH_6 $[ClO_{3,4}]^-$, ГХА, $Al(OH)_3$	$C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6$; при 20 °С с $CaCl_2$ этот переход ведет к разрушению камня к 90 сут
	То же + гипс	ВГСАК	Снижение прочности к 7 сут; в KCl прочность максимальная (20 МПа), спад до 0 к 28 сут
C_4AF	$NaCl(KCl, CaCl_2)$	C_4AH_{13} , $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$, C_4FH_{13} , C_3AH_6 , CH , α - FH ; CC	Твердение без спадов до 1 года, $t=20$ °С Рост прочности до 90 (28;7) сут; затем постепенное снижение, $t=70$ °С
C_3S , β - C_2S	$MgCl_2$	Коллоидный $Mg(OH)_2$ + коллоидный $SiO_2 \times nH_2O$; $3MgO \cdot MgCl_2 \times 11H_2O$	Отсутствие в цементном камне гидросиликатов кальция Цементный камень C_3S после быстрого схватывания, $\sigma_{сж}$ максимальна через 2 сут (45 МПа); разрушается полностью через 14—30 сут, β - C_2S разрушается через 1 год
	$MgSO_4$	GCK , CH , $CS \cdot 2H$, $MgSO_4 \cdot 5MgO \cdot 8H_2O$, $MgSO_4 \cdot 5MgO \cdot 3H_2O$, M_4SH_{11}	В камне отсутствует $Mg(OH)_2$; твердение без спадов прочности; β - C_2S при 20 °С твердеет с постоянным ростом прочности
	Na_2SO_4	CH , $CS \cdot 0,5H$, $CSH(B)$, $C_4S_5H_5$ и другие ГСК	Твердение с постоянным ростом прочности (особенно после 120 сут)

Твердая фаза — цементные минералы, цементы	Жидкая фаза — солевая среда затворения и твердения	Основные конечные фазы цементного камня	Специфические особенности процессов твердения
C_3A	$MgCl_2$ $MgSO_4$ Na_2SO_4	C_4AH_{13} , ГСАК, ЗГХАК, АН, ГХАК-Мg $MgSO_4 \cdot 5MgO \cdot 8H_2O$, C_4AH_{13} , ГСАК, ЗГСАК, $MgSO_4 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ C_4AH_{13} , НГСАК, ВГСАК, АН C_3AH_6 , C_4AH_{13} , ВГСАК, СС, АН	<p>Твердение с небольшими спадами, нормальное до 365 сут; прочность камня высокая (до 50 МПа)</p> <p>Твердение нормальное с ростом прочности после 60 сут, отсутствие в камне $Mg(OH)_2$</p> <p>Твердение с постоянным ростом прочности до 20 МПа к 1 году ($t = 20^\circ C$)</p> <p>Рост прочности до 60 сут; затем переход $C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6$ и спад прочности ($t = 70^\circ C$)</p>
C_4AF	$MgCl_2$ $MgSO_4$ Na_2SO_4	C_4AH_{13} , ГСАК, АН, МН, C_3AH_6 , δ -FH $MgSO_4$ $C_{2-4}AH_{8-19} \rightarrow ВГСАК \rightarrow НГСАК + CS \cdot 2H_2$ $C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6$ (гексагональная фаза) (кубическая фаза) Гипс, ВГСАК, C_4AH_{13} , АН, δ -FH C_3AH_6 , C_4AH_{13} , ВГСАК, гипс, СН	<p>Высокая начальная прочность, но со временем — разрушение из-за большого расширения; в камне много $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$</p> <p>При $20^\circ C$ прочность мала (3—4 МПа); при $70^\circ C$ два спада — к 28 и 120 сут</p> <p>Камень прочный в ранние сроки, со временем разрушается</p> <p>Рост прочности до 90 сут при отсутствии C_3AH_6, затем — ее спад ($t = 20^\circ C$)</p> <p>Рост прочности до 40 сут, затем — ее снижение ($t = 70^\circ C$)</p>
Тампонажный портландцемент	$MgCl_2$	Комплексные соли: ГОХМ, ГХ(А, Ф)М, ГХАК, ГК(А, Ф)М, ГСМ, ГХ(А, Ф)СМ Гидрогели: $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$	Цементный камень после очень быстрого загустевания и схватывания при $20-90^\circ C$ полностью разрушается в период 7—28 сут (ТЦ) и 14—62 сут (ШПЦ)
ВГЦ+MgO	$MgCl_2$	ГК(А, Ф)М, ГОХМ, ГХ(А, Ф)М, ГК(А, Ф)К, ГХАК, CAS_2H_2 , C_3 , $AS_{0,5}H_5$, MAS_2H_2 , $M_3AS_{0,5}H_5$	Твердение при $75-90^\circ C$ с постоянным ростом прочности до 10 МПа; спадов прочности нет до 3 лет; структура камня — мономинеральная, гидрогранатного типа

гидратации; к 3 сут прочность камня в NaCl почти вдвое выше, чем в воде (18,7 и 10,4 МПа). К 90 сут прочность камня в NaCl падает до 15,6 МПа, в воде — до 10 МПа; степени гидратации при этом почти равны (95 и 93,5 %). Основными фазами цементного камня в ранние сроки являются $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [$d/n=2,62$; 4,90; 1,92; 1,79; 3,10; 1,68; 1,48; 1,45 Å; эндотермический эффект при 540—555 °C (ДТА), поглощения на частотах 455, 1076, 1143, 1306, 1470, 1638, 1660, $3640 \cdot 10^4$ мкм^{-1} (ИКС)] и гидросиликаты тоберморитовой группы CSH (II) и CSH (I) [$d/n=3,10 \div 3,03$; 2,82; 1,82; 5,47; 2,03; 1,69; 2,98 Å; эндотермический эффект при 185—200 °C (ДТА), максимумы поглощения 448, 537, 634, 674, 780, 927, 970, 1060, 1076, 1205, 3432, $3810 \cdot 10^4$ мкм^{-1} (ИКС)].

Большая ранняя прочность камня C_3S вызвана появлением большого количества ГСК типа CSH с хорошими вяжущими свойствами и высокой стабильностью. В период 7—21 сут в камне появляется α -гидрат $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($d/n=3,24 \div 3,26$; 2,45; 3,81 \div 3,89; 2,90; 2,62 Å; эндоеффект при 540 °C); прочность камня при этом снижается. К 28 сут в камне появляется гидрохлорсиликат кальция ГХС ($d/n=3,03$; 2,30; 1,86; 3,89; 2,09; 1,80 Å). К 90 сут в камне C_3S полностью отсутствуют ГСК типа CSH; основные фазы — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, α -, β - и γ -гидраты C_2S и гиролит $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. Резкое снижение прочности камня C_3S после 28 сут при 120 °C вызвано процессами перекристаллизации ранее возникающих фаз ГСК типа CSH в α -, β - и γ -гидраты C_2S , а также укрупнением кристаллов CSH или образованием кристаллогидратов типа $\text{NaCl} \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приводящим к развитию больших кристаллизационных давлений и, как следствие, к растрескиванию и разрушению цементного камня [3, 4, 12].

При 160 °C твердение C_3S в NaCl, как и в воде, протекает иначе: уже к 7 сут прочность падает, но затем снова растет, достигая к 90 сут 20 МПа в H_2O и 17,7 МПа в NaCl; характерно, что до 7 сут прочность камня в NaCl более чем вдвое выше, чем в воде, при одинаковой степени гидратации (75 и 90 % для 3 и 7 сут соответственно). Основные минералы камня C_3S при 160 °C — CH, ГСК типа CSH(I) и CSH(II) (к 3 и 28 сут), α - и β -гидраты C_2S (к 7 сут) и C_2SH_2 (к 90 сут). Камень C_3S в NaCl содержит больше β -гидрата C_2S , поэтому его прочность в ранние сроки выше, чем в воде; снижение прочности камня C_2S к 7 сут вызвано образованием α - и γ -гидратов C_2S , а последующий рост прочности камня — образованием $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ и C_3SH_2 ($d/n=2,90$; 1,87; 1,76; 8,70; 3,35 Å). Твердение C_3S в NaCl и в воде при 200 °C по характеру кривых σ - $f(\tau)$ аналогично твердению при 120 °C, однако прочность максимальна на 28-е сут (а не на 7-е сут), причем прочность камня в воде (20,8 МПа) в 1,5 раза выше, чем в NaCl (13,5 МПа). После этого прочность значительно снижается — до 16,6 и 10 МПа соответственно.

Причина уменьшения прочности C_3S после 28 сут — образование $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и, возможно, γ -гидрата C_2S и $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d/n=3,10$; 11,1; 4,2; 2,83; 1,83; 3,8 Å). Камень C_3S в NaCl и в воде при

200 °С к 28 сут состоит из СН, ГСК типа CSH и β -гидрата C_2S ; к 90 сут появляются $C_2SH(A)$, $C_2SH(C)$, $C_2S_3H_2$ и C_3SH_2 . Микроструктура камня C_3S , твердевшего при 200 °С в воде, более однородна и мелкозерниста, чем в NaCl, что хорошо объясняет разницу в их прочностных свойствах.

Исследования процессов твердению C_3S , затворенного и твердевшего в концентрированном растворе $MgCl_2$ при 120, 160 и 200 °С и давлениях до 120 МПа, позволили установить, что специфической особенностью является отсутствие в цементном камне гидросиликатов кальция — основного элемента прочностной структуры обычного цементного камня.

Затворение C_3S при ≈ 90 °С концентрированным раствором $MgCl_2$ и последующее твердение при 120—200 °С приводят к мгновенному схватыванию раствора с образованием довольно прочной структуры; через несколько часов цементный камень полностью разрушается. Основными продуктами взаимодействия C_3S и $MgCl_2$ при 120—200 °С являются: брусит $Mg(OH)_2$ ($d/n=2,35$; 4,75; 1,57 Å; эндозффект при 400—435 °С), ГСМ типа $M_5S_8H_9$ ($d/n=10,6$; 4,55; 2,62; 2,53; 3,20 Å; эндозффект при 440 °С), $M_3S_2H_2$ (7,3; 2,53; 0,55; 3,65; 2,18 Å; эндозффекты при 160 и 720 °С, экзозффект при 775 °С), MSH ($d/n=1,53$; 4,50; 2,48; 1,70; 2,11 Å), $M_2S_3H_2$ ($d/n=12,0$; 2,57; 4,40; 3,75; 2,28 Å), ГОХМ $MgCl_2 \cdot 9MH \cdot H_5$ ($d/n=7,3$; 2,41; 2,62; 2,28; 1,51 Å), $Mg_3 \cdot (OH)_5 \cdot Cl \cdot 3H_2O$ ($d/n=2,43$; 2,57; 4,40; 1,54; 8,70 Å), $Mg_3 \cdot (OH)_5 \cdot Cl \cdot 4H_2O$ ($d/n=7,45$; 2,48; 4,14; 2,57; 2,36 Å), гидрохлорсиликат кальция $C_3S \cdot CaCl_2 \cdot 8H_2O$ ($d/n=3,03$; 2,28; 1,86; 3,82; 2,08 Å) и ряд комплексных соединений кальция и магния $Ca \cdot Mg_2 \cdot Cl_6 \cdot 12H_2O$ ($d/n=2,06$; 3,07; 3,81; 2,89; 5,06 Å) и $Mg_4 \cdot (OH)_2 \cdot (CO_3) \cdot 3H_2O$ ($d/n=5,80$; 2,89; 2,15; 3,26; 2,60 Å).

Характерно, что в полностью разрушенном камне C_3S гидроокись магния отсутствует; основные соединения — ГОХМ и ГСМ, кристаллизация которых в уже сформировавшемся камне является основной причиной его разрушения. Микроструктура камня C_3S , твердевшего при 120—200 °С в $MgCl_2$, к 3 сут представлена аморфизированной гелеобразной массой высокодисперсных частиц ГОХМ, ГСМ и МН.

$\beta-2CaO \cdot SiO_2 (\beta-C_2S)$. При 120 °С для $\beta-C_2S$ в H_2O и NaCl характерен постоянный рост прочности по логарифмическому закону. При 160 °С для $\beta-C_2S$ (как ранее для C_3S) прочность уменьшается к 7 сут, но затем она резко возрастает; к 28 сут твердения она составляет для воды 11,4 МПа при $S=54$ %, а для NaCl — 21,8 МПа при $S=76$ %. После 28 сут твердения наблюдается замедление роста прочности камня (для воды) или даже ее спад (для NaCl): к 90 сут прочность камня в системе $\beta-C_2S$ — вода составляет 13,5 МПа при $S=97$ % (для NaCl прочность 21,2 МПа при $S=89$ %).

К моменту спада прочности через 7 сут при 160 °С камень $\beta-C_2S$ состоит из α -гидрата C_2S , СН и CSH (I и II); спад вызван появлением ГСК $C_2SH(A)$. К 28 сут в камне появляется гиллебрандит $C_2SH(B)$, который вызывает дальнейшее повышение проч-

ности камня в период до 90 сут. Однако к 90 сут в камне β - C_2S уже обнаруживается также значительное количество γ -гидрата C_2S , который вызывает некоторое снижение прочности; в $NaCl$ к этому же приводит образование в массе камня кристаллов соли и ее гидратов.

При 200 °С максимумы прочности камня β - C_2S приходится на 2-е сут (H_2O) и 7-е сут ($NaCl$), причем в последнем случае прочность на сжатие составляет 32,2 МПа. После этих максимумов наступают спады — к 90 сут до 8,4 МПа (H_2O) и до 17,7 МПа ($NaCl$). Основные минералы камня β - C_2S в $NaCl$ при 200 °С к 7 сут: CSH (II), β -гидрат C_2S и CSH (I); к 90 сут — γ -гидрат C_2S и кальциевый хондродит C_5S_2H . В воде β - C_2S твердеет также с образованием γ -гидрата C_2S и C_5S_2H . Образование этих двух фаз в массе уже сформировавшегося к 7 сут цементного камня и является причиной спада прочности камня β - C_2S в H_2O ($NaCl$) при 200 °С в период с 2 (7 сут).

Микроструктура отдельных участков разрушенного к 28 сут камня β - C_2S , твердевшего в $NaCl$ при 200 °С, образована сравнительно крупными кристаллами γ -гидрата C_2S и C_5S_2H , пространство между которыми практически свободно от гелеобразных фаз. При затворении β - C_2S насыщенным при 20 °С раствором $MgCl_2$ и последующем твердении в контакте с ним, как в случае с C_3S , наблюдается образование структуры с высокой ранней прочностью, которая, однако, вскоре полностью разрушается; процесс разрушения всегда сопровождается интенсивным расширением цементного камня и активной контракцией. В отличие от C_3S для β - C_2S процесс разрушения протекает значительно медленнее — при 120 °С прочность структуры к 3 сут все еще составляет 11,4 МПа; разрушается камень лишь к 7 сут. При 160 °С прочность структуры к 3 сут составляла уже 6,2 МПа, а при 200 °С к этому времени камень β - C_2S полностью разрушается. Микроструктура камня β - C_2S в $MgCl_2$ аналогична таковой для C_3S .

$3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$. C_3A при 120 и 160 °С как в воде, так и в $NaCl$ сначала образует камень, прочность которого быстро снижается к 7 сут в связи с быстрым переходом метастабильного гексагонального ГАК C_4AH_{13} в устойчивый кубический ГАК C_3AH_6 ($d/n=5,16; 2,30; 2,04; 4,47; 3,36$ А; эндоэффекты при 340 и 505 °С; поглощения на частотах 410, 430, 530, 780, 805, 950, 1120, 1650, $3640 \cdot 10^4$ мкм⁻¹). В период 7—28 сут наблюдается повышение прочности камня C_3A , вызванное карбонизацией гидратных фаз с образованием ГКАК состава $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ($d/n=7,91; 2,88; 3,81; 1,99; 2,68$ А; эндоэффекты при 180, 230 и 840 °С).

Основные минералы камня C_3A в $NaCl$ — ГХАК $C_3A \cdot CaCl_2 \times 10H_2O$ ($d/n=7,91; 3,93; 3,81; 2,30; 2,32$ А, эндоэффекты при 180, 530 °С, экзоэффект при 680 °С; поглощения на частотах 775—795, 1430, 1620, 2040, $3500-3520 \cdot 10^4$ мкм⁻¹), C_3AH_6 и ГКАК $C_3A \cdot CC \cdot H_{12}$. При 120 °С количество ГКАК в камне C_3A обратно пропорционально содержанию в нем C_3AH_6 , которое особенно падает после 28 сут; при 160 °С C_3AH_6 более устойчив, чем ГКАК.

Камень C_3A при $160^\circ C$ в $NaCl$ разрушается к 28 сут, при $200^\circ C$ — к 3 сут.

При $120^\circ C$ C_3A в $MgCl_2$ быстро формирует камень с прочностью 7,3 МПа (в 7 раз выше, чем в $NaCl$, и в 15, чем в H_2O), но к 28 сут камень полностью разрушается. При 160 и $200^\circ C$ такая же высокопрочная первичная структура разрушается через 1—2 сут после затворения. Основными минералами камня C_3A в $MgCl_2$ при 120 — $200^\circ C$ являются ГХАК $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, брусит MH , ГОХМ и АН. При 120 — $200^\circ C$, как и ранее при 70 — $90^\circ C$, ГХАК присутствует в камне в двух модификациях: в хорошо окристаллизованной, обладающей хорошими прочностными свойствами, но неустойчивой, и в гелеобразной, с низкими прочностными свойствами, но стабильной в широком температурно-временном интервале.

Одна из причин разрушения камня C_3A , твердевшего при 120 — $200^\circ C$ в хлористых солях $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, — полиморфное превращение кристаллического ГХАК в гелеобразную форму, происходящее по мере снижения основности системы. Другая причина разрушения — образование ГАК C_3AH_6 (в $NaCl$) и ГОХМ (в $MgCl_2$). С учетом выводов о вредном влиянии на прочность и долговечность камня C_3A таких гидратных фаз с высоким содержанием извести, как ГАК состава C_3AH_6 и ГХАК состава $C_3A \times CaCl_2 \cdot 10H_2O$, а также ГОХМ $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и $3MgO \times MgCl_2 \cdot 12H_2O$ и брусита $Mg(OH)_2$, было высказано предположение, что наиболее долговечным в $MgCl_2$ будет цементный камень на основе алюминатов, но не содержащий этих минералов.

Так как эти минералы возникают в результате обменных реакций между исходными высокоосновными C_3A и $MgCl_2$, было высказано предположение о том, что с понижением основности исходного алюмината с C_3A до CA , $C_{12}A_7$ и CA_2 указанные фазы возникать не будут вследствие уменьшения в системе количества Ca , что нарушает стехиометрию их фазообразования. Возникающие из CA и CA_2 в $MgCl_2$ гидратные фазы типа низкоосновных ГХАК и ГОХМ будут предельно устойчивы, так как вероятность их перекристаллизации со временем из-за снижения основности в системе будет минимальна.

Для проверки этого предположения были исследованы процессы длительного твердения в концентрированной среде $MgCl_2$ при температурах 75, 120, 160 и $200^\circ C$ и давлениях до 120 МПа специального высокоглиноземистого цемента (ВГЦ), состоящего в основном из низкоосновных кальциевых алюминатов CA_2 , $C_{12}A_7$ и CA . Результаты этих исследований, которые изложены ниже, подтвердили правильность нашего предположения. Цемент ВГЦ показал значительно более высокую термостойкость в среде $MgCl_2$, чем обычный тампонажный и шлакопортландцемент, испытывавшиеся в тех же условиях.

Микроструктура камня C_3A , твердевшего в H_2O и $NaCl$, примерно одинакова, хотя прочность камня в $NaCl$ в период 7—28 сут значительно выше. В $MgCl_2$ камень C_3A в ранние сроки

весьма прочен, хотя уже к 7 сут в нем начинают развиваться микротрещины, приводящие через 28 сут к его полному разрушению.

В целом камень на основе C_3A , состоящий даже из высокоосновных ГХАК и ГОХМ, имеет (с точки зрения соотношения размеров кристаллов и пор между ними) значительно более благоприятную микроструктуру, чем камень на основе силикатов; долговечность камня в этих условиях может быть увеличена, как уже отмечалось, уменьшением количества извести в системе, т. е. снижением основности исходных алюминатов.

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 (C_4AF)$. Браунмиллерит C_4AF при 120, 160 и 200 °С твердеет в воде и в $NaCl$ с быстрым ростом начальной прочности. После 28 сут твердения в воде темп роста прочности при 120 °С снижается, а в $NaCl$ при 160 и 200 °С начинаются ее спады, характерные для всех солей и температур (кроме системы « C_4AF-H_2O » при 120 °С). Начальная прочность камня C_4AF в воде и в $NaCl$ значительно выше, чем у C_3A , а прочность камня C_4AF в $NaCl$ при 120 и 160 °С снижается медленнее.

Для камня C_4AF , твердевшего в среде $MgCl_2$ при температурах 120, 160 и 200 °С, характерны очень высокие ранняя прочность и скорость ее снижения. Так, если прочность камня C_4AF при 120 °С к 3 сут была 15,6 МПа, то к 7 сут она составляла уже 7,3 МПа, а еще через 7 сут упала до нуля. При 160 и 200 °С скорость протекания этих процессов так велика, что все образцы C_4AF , затворенные и твердевшие в $MgCl_2$, полностью разрушались к 2—3 сут.

Камень C_4AF , твердевший в воде при 120—200 °С до 7 сут, состоит в основном из C_3AH_6 ; в дальнейшем появляется еще также гелеобразная гидроокись железа или гидрогематит $Fe_2O_3 \cdot aq$, ГХАК и гидроферрит кальция C_3FH_6 в виде твердого раствора с C_3AH_5 ($d/n=1,70$; 2,31; 2,04; 4,51; 3,38, 3,19 Å). Камень C_4AF в $NaCl$ включает ГХАК состава $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ($d/n=7,9$; 3,92; 3,81 Å; эндоэффекты при 200 и 530 °С), ГАК состава C_3AH_6 и его твердый раствор с ГФК состава C_3FH_6 ($d/n=2,30$; 2,81; 2,04; 5,15; 4,43 Å; эндоэффекты при 360 и 530 °С), гелеобразные гидроксиды железа и гидрогематита $Fe_2O_3 \cdot aq$ ($d/n=2,69$; 2,51; 2,20; 3,69 Å; экзоэффект при 480 °С) и ГХАК.

Камень C_4AF в $MgCl_2$ при 120—200 °С состоит из ГХАК, гидроксидов железа, $C_3(A, F)H_6$ и ГОХМ $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_{11}$ и $5MgO \cdot X \cdot MgCl_2 \cdot H_{13}$. Микроструктура камня C_4AF отличается от таковой у C_3A наличием гелеобразных фаз $Fe_2O_3 \cdot aq$ и $Fe_3O_4 \cdot aq$. Интересно, что камень C_4AF , обладающий высокой прочностью в ранние сроки, характеризуется в то же время высокой пористостью из-за присутствия в нем хорошо окристаллизованных фаз $C_3(A, F)H_6$ и ГОХМ.

В работе была предпринята попытка обобщить данные по зависимости прочности цементных минералов от температуры во всем исследованном диапазоне; методами регрессионного анализа было установлено, что эта зависимость для $NaCl$, например, носит

линейный характер: для C_3S (3, 7, 28 и 90 сут, коэффициент корреляции $r=0,95\div 0,99$); для $\beta-C_2S$ (3, 7, 28 сут, $r=0,85\div 0,90$); для C_4AF (3, 7 и 28 сут, $r=0,84\div 0,99$). Для всех других случаев эта зависимость имеет более сложный (нелинейный) характер.

Тампонажные цементы. Проведенные исследования показали, что при 120—200 °С для основных минералов тампонажного портландцемента наиболее опасна солевая среда $MgCl_2$. Тампонажный раствор на основе такого цемента, затворенный концентрированным (80 % от насыщения при 20 °С) раствором $MgCl_2$, мгновенно схватывается, но уже к 7—14 сут образовавшийся камень разрушается в порошок. Поэтому наибольший интерес представляло изучение процессов твердения тампонажных композиций, стойких в солевой среде $MgCl_2$.

Как уже отмечалось выше, такими композициями являются разработанные автором совместно с В. С. Данюшевским, П. Х. Чжао и Д. Сагуа тампонажные растворы на основе вяжущих алюминатного твердения типа ВГЦ, содержащие оксид магния (см. табл. 3.33). Установлено, что для диапазона 90—120 °С в $MgCl_2$ максимально стойки смеси ВГЦ и магнезиального шлака (МШ) в соотношении 4:1; ВГЦ и металлургического магнезита (ММ) в соотношении 9:1. Кроме того, при 120 °С можно применять смеси, содержащие доменный граншлак (ДШ), кварцевый песок и магнезиальный шлак в соотношении 3:2:1 (или ШПЦС с магнезиальным шлаком в тех же соотношениях). Стойкий в $MgCl_2$ до 90 °С камень на основе смеси тампонажного цемента с песком (или песчанистый тампонажный цемент) с содержащим оксид магния хроматным шлаком в соотношении 60:40:15 при 120 °С недолговечен.

Наиболее стойким при 120 °С является мономинеральный камень ВГЦ с МШ: прочность камня к 600 сут твердения в $MgCl_2$ почти равна начальной прочности камня через 1 сут (7 МПа); при этом водопроницаемость очень мала — около $0,1\text{--}10^{-15}$ м². Прочность камня (ВГЦ+ММ) к 600 сут падает от 7,4 МПа до 5,1 МПа, причем с 210 сут и далее прочность имеет тенденцию к росту. Прочность камня (ДШ+МШ+П) через сутки составляет 2,2 МПа и к 600 сут возрастает до 2,8 без каких-либо спадов; камень в целом при 120 °С в $MgCl_2$ долговечен; его пористая структура (табл. 3.34) малопроницаема.

Основными фазами камня на основе ВГЦ и МШ в $MgCl_2$ при 120 °С являются $M_3AS_{0,5}H_5$, ГХАК, ГОХМ, ГХ (А, F) М, ГКАК, ГКАМ; есть и аморфные гидроксиды Mg и Al. Примерно те же фазы и в камне ВГЦ+ММ; снижение прочности к 210 сут вызвано иными гидратационными свойствами ММ по сравнению с МШ: ММ содержит более 50 % «мертвообожженного» при 1500—1600 °С оксида магния в виде периклаза с низкой гидратационной способностью, а в МШ оксида магния в такой форме меньше. Камень на основе (ДШ+П+МШ) состоит из ГСМ, ГОХМ, ГХ (А, F) SM, ГХ и ГК (А, F) М; причина разрушения камня состава (ТЦ+песок+хроматный шлак) — образование к 7 сут большого количества

Поровая структура камня специальных тампонажных цементах,
затворенных и твердевших в контакте с $MgCl_2$

Состав тампонажного цемента	Температура твердения, °C	Общая пористость, %	Распределение пор по радиусам R, мкм							
			$4 \cdot 10^{-3} \leq R < 10^{-2}$		$10^{-2} \leq R < 10^{-1}$		$10^{-1} \leq R < 1,0$		$R > 1,0$	
			Объем пор							
			$(M^3/кг) 10^3$	%	$(M^3/кг) 10^3$	%	$(M^3/кг) 10^3$	%	$(M^3/кг) 10^3$	%
ТЦ для горячих скважин	90	35,6	0,010	0,5	0,180	82	0,025	11,3	0,005	2,2
То же	120	39,4	0,024	9,2	0,176	57,7	0,055	21,1	0,005	1,9
ТЦ+хроматный шлам (100 : 15)	90	41,2	0,032	11,4	0,188	67,2	0,054	19,2	0,006	2,1
То же	120	47,9	0,030	8,0	0,192	52,2	0,092	24,8	0,056	15,1
ТЦ+зола+хроматный шлам (100 : 20 : 20)	90	51,1	0,080	19,0	0,240	67,2	0,084	20,0	0,016	3,8
То же	120	57,0	0,070	13,2	0,330	62,3	0,095	17,9	0,035	6,6
ТЦ+песок+хроматный шлам (60 : 40 : 15)	120	48,7	0,110	29,0	0,260	68,5	0,005	1,3	0,005	1,3
Доменный шлак + +песок+хроматный шлам (3 : 2 : 1)	120	49,7	0,025	6,7	0,200	53,4	0,094	25,6	0,056	15,0
Доменный шлак + +песок+магнезиальный шлак (МШ) (3 : 2 : 1)	120	50,5	0,026	6,3	0,320	78,0	0,054	13,1	0,010	2,4
γ -БКЦ+МШ (5 : 1)	160	44,5	0,172	53,6	0,092	28,6	0,032	10,0	0,024	7,5
ВГЦ+МШ (4 : 1)	160	34,6	0,050	62,5	0,010	12,5	0,010	12,5	0,010	12,5
ВГЦ+ММ (9 : 1)	160	38,2	0,060	33,35	0,020	11,15	0,050	27,75	0,050	27,75
ВГЦ+МШ (4 : 1)	200	32,8	0,060	50,2	0,020	16,6	0,020	16,6	0,020	16,6
ВГЦ+ММ (9 : 1)	200	39,4	0,080	33,35	0,040	16,65	0,060	25,0	0,060	25,0

гидроксидов магния и других нежелательных фаз, описанных нами ранее для C_3S , β - C_2S и C_4AF .

При 160 °C в воде и в $NaCl$ хорошо твердеют и долговечны составы на основе γ -БКЦ (60 мас. ч. ферропыли с γ - C_2S +40 мас. ч. SiO_2 -песка) с МШ (5:1), которые в $MgCl_2$ полностью разрушаются к 28 сут; в $MgCl_2$ стойкими являются лишь составы на основе ВГЦ: ВГЦ+МШ (4:1), прочность камня которого к 600 сут без больших спадов достигает 9 МПа, и ВГЦ+ММ (9:1), который твердеет с сильным спадом прочности к 90 сут (от 13,0 до 4,2 МПа), но с последующим ее ростом до 6 МПа к 600 сут. Основные минералы камня ВГЦ, твердевшего в $MgCl_2$ при 160 °C: в

ранние сроки — ГХАК, CaS_2H_2 , ГОХМ, ГХАМ и их карбомодификации; с ММ появляется Mg-гидрогранат $\text{M}_3\text{AS}_{0,5}\text{H}_5$, однако сильный спад к 90 сут объясняется не появлением каких-то новых фаз, а различием в гидратационной активности ММ и МШ.

При 200 °С характер твердения ВГЦ с МШ и ММ различен: если камень с ММ твердеет с постоянным снижением прочности до 0,5 МПа к 600 сут, то прочность камня ВГЦ с МШ при 200 °С все время растет, достигая к 90 сут 12,5 МПа и оставаясь на этом уровне до 600 сут. Микроструктура образцов камня является, по существу, моноструктурой с преобладанием Ca-Mg гидрогранатов — фарфоровидная, очень плотная (см. рис. 3.6), пористость низкая (см. табл. 3.4), водопроницаемость — около $1 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$; камень имеет линейное расширение 0,5—3,2 %, не влияющее отрицательно на его прочность и сплошность. Основные минералы камня ВГЦ с МШ — ГХАК, гидрогранаты CaS_2H_2 , $\text{M}_3\text{AS}_{0,5}\text{H}_5$, ГОХМ, ГКАК. Высокая термосолестойкость структур твердения, которые возникают из низкоосновных ГХА, ГХАФ, ГОХ и ГКАФ Са и Mg в результате обменных реакций низкоосновных алюминатов Са — CA_2 , СА и C_{12}A_7 и других минералов ВГЦ, определяет и высокую термосолестойкость цементного камня в этих условиях.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что действие концентрированных водных растворов солей (хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 и MgSO_4 , наиболее часто составляющих хомогенные отложения при бурении нефтяных и газовых скважин) на основные минералы тампонажного портландцемента C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A и C_4AF в диапазоне температур 20—200 °С при давлениях до 100 МПа является агрессивным и качественно иным, чем изучавшееся ранее действие разбавленных растворов; данные соли значительно снижают долговечность цементного камня, причем с повышением температуры этот процесс ускоряется.

При температурах до 70 °С для всех солей, кроме MgCl_2 , в принципе можно разработать термосолестойкий тампонажный цемент путем изменения минералогического состава стандартного тампонажного портландцемента: NaCl и KCl опасны лишь для C_3S , остальные минералы в этих солях твердеют иногда лучше, чем в воде, поэтому для цементирования скважин в отложениях галита и сильвина должен применяться низкоалитовый цемент. CaCl_2 , в котором наиболее стоек $\beta\text{-C}_2\text{S}$, опасен для остальных минералов: для отложений CaCl_2 нужно применять белитовые цементы; Na_2SO_4 при 70 °С не опасен; MgSO_4 опасен лишь для C_4AF , поэтому для отложений эпсомита, кизерита и каинита следует применять низкоалюмоферритные цементы. MgCl_2 — наиболее опасная среда для всех минералов; в MgCl_2 наиболее стойки алюминаты кальция пониженной основности (СА, C_{12}A_7 и CA_2).

При температурах 90—200 °С ни один минерал стандартного тампонажного портландцемента (и, естественно, он сам) не может сформировать прочный, непроницаемый и долговечный камень при

затворении и последующем твердении в концентрированных растворах солей; наиболее опасной средой также является $MgCl_2$, в которой минералы почти мгновенно схватываются, а образовавшийся камень через короткое время (0,5—7 сут) полностью разрушается. Для цементирования скважин в отложениях бишофита и карналлита следует применять термобаросолестойкие тампонажные растворы алюминатно-магнезиального типа на основе содержащего низкоосновные алюминаты кальция CA и CA_2 высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и оксида магния в виде магнезиального шлака или металлургического магнезита, затворенные концентрированным (до 80 % от насыщения) раствором хлористого магния. Цементный камень на основе таких растворов состоит из минералов типа гидрогранатов Mg и Ca , ГОХМ, ГСМ (табл. 3.35). Он обладает при удовлетворительной прочности, низкой водогазопроницаемости и высокой коррозионной стойкости сравнительно большим (до 3,2 %) расширением, что дополнительно способствует повышению герметичности затрубного пространства скважины.

Расширяющиеся тампонажные цементы на оксидной основе

Как уже отмечалось выше, склонность тампонажных растворов к опасной для качества разобшения пластов усадке в процессе твердения заставляет искать способы придания им свойства расширения. Наиболее перспективен для тампонажных цементов разработанный в МИНХиГП им. И. М. Губкина способ получения эффекта расширения при введении в цемент добавок—оксидов кальция или магния, позволяющих при определенных условиях получить расширение до 25 % без нарушения сплошности цементного камня [8, 21].

Расширение таких цементов происходит в результате равномерной и всесторонней «раздвижки» элементов формирующейся структуры цементного камня кристаллами и сростками гидроксидов Ca и Mg в процессе их образования при гидратации оксидов после затворения цементной смеси. При этом, очевидно, должно быть определенное соответствие между количеством, скоростью возникновения и кристаллизационным давлением кристаллов гидроксидов, с одной стороны, и скоростью гидратации, прочностью и пластичностью цементной матрицы — с другой. Несоответствие этих параметров может привести либо к разрушению цементного камня (когда происходит «поздняя раздвижка» уже сформировавшейся структуры), либо к релаксации кристаллизационного давления расширения еще жидким раствором и к снижению эффекта расширения до нуля (когда имеет место «ранняя раздвижка» частиц цемента в начальной стадии гидратации).

Механизм процесса расширения изучен мало. С целью разработки научных основ проектирования рецептур расширяющихся тампонажных цементов для различных условий применения, нами совместно с В. М. Фридманом и В. С. Данюшевским были экспериментально изучены некоторые вопросы механизма процессов

Фазовый состав камня минерализованных тампонажных цементов при температурах 120, 160 и 200 °C

Твердая фаза — цементные минералы, цементы	Жидкая фаза — солевая среда затвердевания и твердения	Основные конечные фазы цементного камня	Специфические особенности процесса твердения
C_3S	NaCl NaCl NaCl	Клинкерные минералы CH , $C_2SH(A)$, $C_2SH(B)$, $CSH(B)$, $C_2SH(C)$, $C_2S_3H_2$ $C_2SH(A)$, CH , $C_2SH(B)$, $C_2SH(C)$, $ГХСК$, C_3SH_2 $C_2SH(A)$, $ГХСК$, CH , $C_2SH(C)$, C_3SH_2 , $C_2SH(B)$	Снижение прочности после 7 сут ($t=120\text{ °C}$) Спад прочности к 7—28 сут, затем рост прочности до 90 сут ($t=160\text{ °C}$) Резкий спад прочности после 28 сут ($t=200\text{ °C}$)
C_3S $\beta\text{-}C_2S$	$MgCl_2$ NaCl NaCl NaCl	MH , $M_3S_2H_2$, $ГОХМ$, $ГОХК$, $Mg_3(OH)_5Cl\cdot 4H_2O$, $Mg_2Cl_2CO_3\cdot 7H_2O$, $ГКМ$, $M_5S_8H_9$, $3MgOMgCl_2H_{11}$, $Mg_3Cl_2(OH)_6H_2$, $CaMg_2Cl_6\cdot H_{12}$, $SiO_2\cdot nH_2O$ $C_2SH(B)$, $ГХСК$, γ -гидрат C_2S , β -гидрат C_2S , α -гидрат C_2S , $C_2S_3H_2$, $C_2S_2H_3$ C_6S_3H , $C_2SH(C)$, фаза X, CH , $C_3S_2H_3$, $CSH(A)$, $C_2SH(A)$ $C_2SH(A)$, $C_2SH(C)$, C_6S_3H , фаза X	Полное отсутствие в камне ГСК; разрушение камня через 7—28 сут; много гелевых фаз — MH , SH ($t=120\div 200\text{ °C}$) Снижение прочности после 90 сут ($t=120\text{ °C}$) То же, после 7 и 28 сут ($t=160\text{ °C}$) Резкий спад прочности после 7 сут ($t=200\text{ °C}$)
$\beta\text{-}C_2S$	$MgCl_2$	120 °C: $Mg(OH)_2$, $M_5S_8H_9$, $M_3S_2H_2$, $ГОХМ$, $ГОХК$, $Mg(OH)_5\cdot Cl\cdot 4H_2O$, $ГКМ$, $Mg_2Cl_2CO_3H_7$ 200 °C: MH , $M_5S_8H_9$, $3MgO\cdot MgCl_2H_{11}$	Полное отсутствие в камне ГСК; разрушение камня в период 3—14 сут; много гелевых фаз — MH , SH ($t=120\div 200\text{ °C}$)

C ₃ A	NaCl	ГХАК, C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , ГОХК ГХАК, C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , ГКАК	Спады прочности к 7 и 90 сут (C ₄ AH ₁₃ →C ₃ AH ₆) в период 3—14 сут (t=120 °C) Прочность низкая; твердение со спадом прочности после 3 сут (t=160 °C) Спад прочности в период 7—28 сут (t=120 °C) То же, после 3—7 сут (t=160÷200 °C) Прочность камня высокая, спадов нет (t=120÷200 °C)
C ₃ A C ₃ A CA ₂ -CA (ВГЦ)	MgCl ₂ MgCl ₂ MgCl ₂	MH, ГХАК, ГОХМ, Al(OH) ₃ ГХАК, AH ₃ , MH, ГОХМ, ГОХК, ГХАМ ГХАК-М, ГХАФК-М, ГОХК-М, ГКАФК-М	
C ₄ AF	NaCl	C ₃ (A, F)H ₆ , ГКАК, FH ₁ , ГХАК, CH, AH ГК(A, Ф)К; FH, ГХАК, CH	Спады прочности после 28 сут (t=120÷200 °C)
C ₄ AF	MgCl ₂	A(F)H, F(H), ГХАК, ГОХМ, MH	Прочность до 3 сут высокая, к 28 сут равна 0 Твердение с постоянным снижением прочности до нуля к 7—28 сут (t=160 °C) Прочность к 3 сут равна нулю (t=200 °C)
C ₄ AF	MgCl ₂	FH, ГОХМ, MH, Fe ₂ O ₃ ·aq, ГХАК C ₃ (A, F)H ₆ , CH, FH, ГК(A, Ф)К	
ТЦ+песок+хроматный шлак (60 : 40 : 15)	MgCl ₂	Тампонажные цементы MH, MSH, CH, ГОХМ, GX(A, F)SM, C ₃ AS _{0,5} H ₅ , M ₃ AS ₃ H ₄	Постоянное снижение прочности до 0 к 28 сут после очень быстрого схватывания (t=120 °C)
Доменный гранулированный шлак+песок+МШ (3 : 2 : 1)	MgCl ₂	MSH, ГОХМ, GX(A, F)SM, GX(A, F)M, C ₃ AS _{0,5} H ₅ , M ₃ AS _{0,5} H ₅	Стабилизация прочности (σ _{сж} =3 МПа) к 7 сут; отсутствие резких спадов до 600 сут (t=120 °C)

Твердая фаза — цементные минералы, цементы	Жидкая фаза — солевая среда затвердения и твердения	Основные конечные фазы цементного камня	Специфические особенности процессов твердения
ВГЦ+MgO	MgCl ₂	ГХАК, ГОХМ, ГХ(А, F)М, ГКАК, ГХ(А, F)SM, ГОХК, ГК(А, F)K, CAS ₂ H ₂ , M ₃ AS _{0,5} H ₅	Нормальное твердение с небольшим снижением прочности к 600 сут; «моноструктура» камня гидрогранатного типа ($t=120^{\circ}\text{C}$)
γ-БКЦ+ +МШ (5:1)	NaCl MgCl ₂	ГК(А, F)М, ГКАК, C ₄ (А, F)H ₁₃ , ГСК, MSH, ГХ(А, F)М, C ₃ AS _{0,5} H ₅ МН, MSH, ГОХМ, ГК(А, Ф)М, ГХ(А, F)М, C ₃ AS _{0,5} H ₅	Нормальное твердение с постоянным ростом прочности до 3 лет ($t=160^{\circ}\text{C}$) Твердение с постоянным снижением прочности до 0 к 60 сут ($t=160^{\circ}\text{C}$)
ВГЦ+ММ (9:1)	MgCl ₂ MgCl ₂	ГХАК, ГОХМ, ГК(А, F)М, ГХ(А, F)М, ГКАК, MSH, CAS ₂ H ₂ , M ₃ AS _{0,5} H ₅ ГХАК, ГОХМ, ГХ(А, Ф)М, ГКАК, МН, C ₄ (А, F)H ₁₃ , CAS ₂ H ₂ , M ₃ AS _{0,5} H ₅ , M ₃ AS ₃ H ₄	Спад прочности к 28 сут с последующей ее стабилизацией на уровне 7 МПа до 3 лет; «моноструктура» Са—MgГГ ($t=160^{\circ}\text{C}$) Твердение с постоянным снижением прочности на сжатие от 8 до 1 МПа к 600 сут ($t=200^{\circ}\text{C}$)
ВГЦ+МШ (4:1)	MgCl ₂ MgCl ₂	ГХ(А, Ф)М, ГХАК, ГК(А, Ф)М, ГОХМ, FH, MSH, ГКАК, CAS ₂ H ₂ , M ₃ AS ₃ H ₄ ГХАК, ГХ(А, Ф)М, ГК(А, Ф)М, ГОХМ, FH, ГКАК, MSH, C ₄ (А, F)H ₁₃ , CAS ₂ H ₂ , M ₃ AS _{0,5} H ₅	Твердение с нарастанием $\sigma_{сж}$ до 90 МПа к 600 сут; «моноструктура» ($t=160^{\circ}\text{C}$) Твердение с нарастанием $\sigma_{сж}$ до 12,5 МПа к 90 сут и до 3 лет; «моноструктура» камня гидрогранатного типа ($t=200^{\circ}\text{C}$)

расширения тампонажных цементов на оксидной основе [21]. Результаты этих исследований были использованы при проектировании и внедрении ряда эффективных рецептур расширяющихся тампонажных цементов (РТЦ) различного состава и назначения (нормальной плотности и облегченных, термосолестойких и др.) для цементирования скважин в сложных условиях.

Механизм процессов расширения

Исследовался РТЦ на основе клинкера Здолбуновского цементного завода с добавкой (при помоле) 5 % гипса и 15 % оксида кальция (11,5 % в пересчете на активную CaO); параллельно для сравнения изучался обычный ТЦ (без добавки CaO , на основе того же клинкера без $\text{CaO}_{\text{св}}$ и гипса), размолотый до одинаковой с РТЦ удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Данные стандартных (по ГОСТ 1581—78) испытаний РТЦ и ТЦ говорят о том, что их технологические свойства (с учетом возможности регулирования) сопоставимы, кроме расширения, которое у РТЦ достигает 23 %, т. е. \approx в 100 раз больше, чем у ТЦ (табл. 3.36). Введение CaO приводит к некоторому сокращению сроков схватывания; пластическая прочность P_m камня РТЦ в разные сроки схватывания значительно выше, чем камня ТЦ. Скорость увеличения расширения РТЦ во времени $ds/d\tau$ интенсивно возрастает с момента затворения и к 6 ч достигает максимума, после чего начинает уменьшаться и к 30 ч становится равной нулю.

То, что максимум скорости расширения приходится на 6 ч с момента затворения, т. е. между началом (4 ч 30 мин) и концом (7 ч) схватывания, когда твердеющая система еще в значительной степени пластична и тиксотропна и не может необратимо деформироваться вследствие неравномерности изменения ее объема, подтверждает, что даже большое расширение в определенных условиях не только не приводит к снижению прочности цементного камня и к его разрушению, но даже способствует получению цементного камня, обладающего большей прочностью и меньшей проницаемостью по сравнению с камнем на основе обычного ТЦ.

Эти свойства РТЦ во многом обусловлены его фазовым соста-

Таблица 3.36

Данные стандартных испытаний РТЦ и ТЦ ($t = 22^\circ$)

Цемент	Сроки схватывания, ч-мин		Растекаемость, см	Предел прочности при изгибе через 2 сут, МПа	Расширение, %	
	начало	конец			с момента затворения	после начала схватывания
РТЦ	4—30	7—00	19	3,3	20—23	3—7
ТЦ	6—25	9—00	20	3,5	0—0,2	0—0,1

Специфика фазового состава камня РТЦ и ТЦ

Время с момента затворения, ч	Фаза РТЦ	Расширение, %	Фаза ТЦ	Расширение, %
0	CaO, Ca(OH) ₂ (очень мало)	0	—	0
3	CaO, Ca(OH) ₂ , $\alpha_{1,2}$ -C ₄ АН ₁₉ , α_1 , β -C ₄ АН ₁₃ , α_2 -C ₂ АН ₈ , C ₃ A·CC·H ₁₂ , α -C ₄ АН ₁₃ ·CC _x	2,2	ВГСАК	0
6	CaO, Ca(OH) ₂ , α_2 -C ₄ АН ₁₉ , α_1 -C ₂ АН ₈ , C ₂ S ₃ H ₂ , C ₆ S ₆ H	10	CC, ВГСАК	0
12	CaO, Ca(OH) ₂ , α_2 -C ₄ АН ₁₉ , C ₂ S ₃ H ₂ , C ₆ S ₆ H	22	CC, C ₂ SH(A), ВГСАК	0
24	CaO, Ca(OH) ₂ , НГСАК, $\alpha_{1,2}$ -C ₂ АН ₈ , C ₂ S ₃ H ₂ , C ₆ S ₆ H	23	ВГСАК, α_1 -C ₄ АН ₁₉ , β -C ₂ АН ₈ , C ₂ SH(A)	0
30	Ca(OH) ₂ , C ₄ FN ₁₃ , C ₂ S ₃ H ₂ , C ₆ S ₆ H, C ₂ SH(B), C ₄ S ₃ H	23	ВГСАК, β -C ₂ АН ₈ , α_1 -C ₄ АН ₁₉ , C ₂ SH(A), CSH(A)	0,1—0,2

вом, отличным от ТЦ; фазовый состав РТЦ и (для сравнения) ТЦ определялся через 0, 3, 6, 12, 24 и 30 ч с момента затворения методами X-Ray и ДТА (табл. 3.37). В камне РТЦ раньше, чем в ТЦ, появляются ГАК и ГСК, так как в сильно минерализованной известью среде затворения исходные алюминаты и силикаты гидратируются более активно. Состав этих гидратов также иной, чем в ТЦ. В РТЦ преобладают более высокоосновные фазы — ГАК типа α_2 -C₂АН₈, α_2 -C₄АН₁₉ (стабильные при $c_{CaO} \approx 0,5 \div 1,0$ г/л) и даже ГСК типа C₂S₃H₂ (гиролит), C₆S₆H (ксонотлит), C₂SH(B) — гиллебрандит и C₄S₃H (фосагит).

Гиролит — минерал трускоттитовой группы, куда входят еще трускоттит и рейерит, образующиеся обычно при более высоких температурах. Гиролит — высокосимметричный минерал (гексагональный), что очень редко для ГСК. Его структурная формула Ca₄[Si₆O₁₅]·(OH)₂·3H₂O, температурная область существования от 50 до 150 °С. Его появление при обычной температуре, как и появление ксонотлита, вызвано локальными повышениями температуры в массе камня РТЦ при гидратации частичек CaO в результате «самозапаривания».

Появление ГАК и ГСК в более ранние сроки в камне РТЦ вызвано увеличением основности, повышением температуры и благоприятно сказывается на свойствах цементного камня — его прочности, пористости и т. д. Это подтверждается данными опытов по определению степени гидратации C₃S в образцах РТЦ и ТЦ (метод количественного рентгеноструктурного анализа с внутренним

стандартом х. ч. CaF_2 по характеристическому дифракционному максимуму C_3S $d_{220}=1,76 \text{ \AA}$, $2\theta=0,91$ рад). Степень гидратации C_3S в камне РТЦ за равные промежутки времени с момента затворения намного выше, чем в камне ТЦ: на 11,2 % через 3 ч, на 11,5 % через 6 ч, на 8 % через 12 ч, на 12 % через 24 ч и на 13 % через 30 ч.

Степень гидратации C_3S — основного минерала цементного клинкера — характеризует степень гидратации остальных минералов и цемента в целом; она пропорциональна прочности цементного камня. Было определено содержание CaO в камне РТЦ (методом внешнего стандарта по градуировочному графику зависимости интенсивности дифракционного максимума CaO $d_{200}=2,40 \text{ \AA}$, $2\theta=0,65$ рад от содержания CaO в образце). Содержание CaO в камне РТЦ со временем уменьшается от 11,5 % в сухом РТЦ до 0 через 30 ч твердения. Характерно, что к этому времени заканчивается расширение камня РТЦ. Степень окристаллизованности CaO $D_{\text{CaO}}=f(1/Bd_{200})$, где B — экспериментальная аналитическая полуширина характеристического X-Ray max d_{200} ; она со временем уменьшается (после 6 ч — резко).

Зависимости количества и степени окристаллизованности кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в камне РТЦ от времени гидратации носят совершенно противоположный характер. Характер кривых

$$I_{\text{Ca}(\text{OH})_2} d_{0001} = f_1(\tau) \quad \text{и} \quad D_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = f_2(1/Bd_{0001})$$

(I_i — относительная интенсивность соответствующего d , %) аналогичен зависимости скорости расширения от времени $v=f_3(\tau)$, т. е. период интенсивного расширения в интервале 3—12 ч совпадает с периодами интенсивного увеличения в камне РТЦ кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и увеличения степени их окристаллизованности; это подтверждается прямыми исследованиями физической структуры камня РТЦ (см. ниже).

Определение скоростей увеличения количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и уменьшения количества CaO в массе камня РТЦ в различные периоды гидратации позволило установить следующее:

1) кинетика процессов расширения определяется кинетикой гидратации расширяющей добавки CaO и кинетикой кристаллизации в массе камня кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

2) максимальная скорость увеличения количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в массе камня РТЦ и скорость расширения $dv/d\tau$ совпадают. Этот максимум приходится на 6 ч с момента затворения;

3) максимум скорости уменьшения количества CaO в массе камня РТЦ приходится на 3 ч с момента затворения. К этому времени количество CaO в РТЦ уменьшается с 11,5 до 3 % и обеспечивает образование основной массы «расширяющих» кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ еще до начала схватывания (4 ч 30 мин) на стадии пластического состояния системы;

4) расширение камня РТЦ полностью заканчивается к 30 ч одновременно с полным «израсходованием» расширяющей добавки CaO ; это позволяет основной причиной расширения считать нали-

чие в твердеющей системе оксида кальция, способного активно гидратироваться с образованием прочностной кристаллизационной структуры на основе сростков гидроксида кальция (порландита) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Возможность получения большого расширения (до 25 %) без нарушения сплошности и без заметного снижения прочности камня во многом определяется благоприятными специфическими особенностями кристаллической структуры портландита, основу которой составляет плотнейшая гексагональная упаковка анионов $(\text{OH})^-$.

Катионы Ca^{2+} занимают половину октаэдрических пустот следующим образом: один слой пустот занят ими полностью, а другой — совершенно не занят, в результате чего в направлении $[0001]$, перпендикулярном к плоскости плотнейшей упаковки, наблюдается чередование октаэдрических слоев — пустых и занятых ионами Ca^{2+} .

Плоские слои решетки «удерживаются» друг около друга в результате слабой водородной связи. Они могут легко отделяться друг от друга и в равной мере присоединяться. Такая слоистость кристаллической решетки портландита и обуславливает как легкое возникновение, так и разрушение сростков СН по базису (0001) , т. е. сравнительно низкую прочность известкового камня.

Благодаря этому кристаллы портландита в камне РТЦ не приводят к разрушению формирующейся структуры основной массы гидратных фаз после конца схватывания, так как при «упоре» растущего кристалла $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в какой-либо участок сформировавшейся структуры ГАК, ГСАК и т. д. (кристаллизационное давление роста ОН составляет 2—10 МПа) происходит быстрое его «расслоение» с образованием двойников, сростков и т. д. меньшего размера. Это не только сопровождается спадом прочности камня РТЦ, но, наоборот, способствует получению более плотной его структуры. В этом смысле кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его кристаллохимические аналоги (например, брусит МН) идеальны для получения РТЦ с большим расширением.

Микроструктура камня РТЦ в период до 30 ч с момента затворения представляет собой совокупность гидратирующихся зерен клинкера размером 20—60 мкм, «склеенных» между собой «точечными» контактами в местах срастания возникающих кристаллов гидратов типа ГАК, ГСАК и ГСК, и интенсивно формирующейся прочностной структуры портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кристаллизующегося в зазорах между зернами клинкера и «раздвигающего» их по мере своего роста (рис. 3.7 на вкладке).

На стадии пластического состояния в избытке жидкой фазы в РТЦ возникают кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ «нитевидного» (волокнистого, игольчатого) габитуса размером до 30 мкм по длине и до 3 мкм по диаметру (рис. 3.7, а, в); отношение l/D для них равно 10—15. Такие кристаллы легко «прорастают» зазор между зернами исходных минералов, «упираются» в противоположное зерно и сдвигают его, как бы «расширяя» систему. В образующуюся «пу-

стоту» тотчас же поступает новая порция питательного для возникновения и роста $\text{Ca}(\text{OH})_2$ минерализованного раствора, и там также начинает происходить интенсивная кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и так до полного «израсходования» источника возникновения кристаллов портландита—гидроксида кальция, после чего процессы кристаллизации СН и расширения заканчиваются и начинается интенсивное зарастание пор (рис. 3.7, б г).

В конце расширения (15—30 ч с момента затворения) в камне РТЦ возникают уже не удлиненные, а традиционные пластинчатые кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером до 5 мкм. Это также благоприятно, так как кристаллизационное давление роста таких кристаллов меньше и вероятность разрушения ими структуры камня ниже.

Для исследования физической структуры камня РТЦ (параллельно с обычным ТЦ) нами применялся в комплексе с методом РЭМ метод ртутной порометрии низкого и высокого давления, который позволяет определить суммарную пористость, а также установить характер распределения пор по размерам и количество пор того или иного размера в массе камня. Установлено, что камень РТЦ характеризуется более высокой (на 12—16 %) суммарной пористостью по сравнению с камнем на основе обычного ТЦ, однако при этом камень РТЦ обладает значительно меньшей (в 2 раза) проницаемостью.

Основная причина этого — более рациональное распределение пор по радиусам и их объем. Основную массу в цементном камне к концу периода расширения составляют поры радиусом от 0,1 до 1 мкм. Это довольно крупные поры, и именно они в значительной мере определяют плотность структуры цементного камня и его проницаемость. В камне РТЦ в этом диапазоне преобладают поры радиусом 0,25 мкм, а в камне ТЦ — 0,4 мкм, объем пор радиусом 0,1—1 мкм в камне РТЦ составляет 43,95 %, а в ТЦ — 54,82 %, т. е. на 10,87 % больше. Можно предположить, что большая проницаемость камня ТЦ обусловлена наличием пор радиусом более 0,25 мкм.

Второй по объему в массе цементного камня является группа микропор радиусом от 10^{-2} до 10^{-1} мкм. Камень РТЦ содержит таких пор 38,5 %, а ТЦ — 35,52 %, т. е. на 3 % меньше, причем и в РТЦ, и в ТЦ в этом интервале преобладают поры радиусом от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ мкм, а количество пор с радиусом 10^{-1} мкм в РТЦ и в ТЦ минимально. Кроме пор радиусом 10^{-2} — 10^{-1} мкм, в цементном камне РТЦ и ТЦ присутствуют также поры меньшего и большего размера, однако количество тех или других невелико и не сказывается сильно на свойствах цементного камня. С момента затворения (в ранние сроки гидратации) количество пор радиусом менее 10^{-2} мкм в цементном камне обычно невелико ($\approx 5,75$ %). Большее на 9,6 % содержание пор радиусом более 1 мкм в РТЦ не приводит к увеличению его проницаемости, так как по данным РЭМ большинство таких пор в РТЦ замкнутые. Анализ результатов исследований пористой структуры камня РТЦ позволил сделать следующие выводы.

1. Большая суммарная пористость цементного камня обычно соответствует его более высокой проницаемости. Это объясняется тем, что при этом флюид под действием пластового давления способен «вытеснить» жидкую фазу цементного камня из широко разветвленных, «сообщающихся» поровых каналов, что в последующем может привести к газопроявлениям. В случае РТЦ этого не происходит по той причине, что в камне преобладают замкнутые поры. Их появление обусловлено наличием большого количества равномерно распределенных в массе цементного раствора гидратирующихся частичек СаО, которые создают в массе цементного камня локальные области с высокой температурой, и пересыщением жидкой фазы ионами исходных минералов.

При этом происходит интенсивная кристаллизация новообразований — сначала $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с интенсивной «раздвижкой» зерен минералов клинкера на стадии пластического состояния системы, а затем в процессе дальнейшей гидратации — ГАК, ГСАК, ГСК и др. В результате этого зазоры между зернами исходных минералов клинкера этими новообразованиями зарастают и постепенно делаются непроходимыми для жидкости и газа, что в значительной мере снижает возможность газопроявлений в затрубном пространстве.

2. Процесс расширения в гетерогенной системе твердеющего цемента вообще не что иное, как увеличение общей пористости, так как количество твердой фазы в единице объема системы и приращение истинного объема твердой фазы вследствие процесса гидратации постоянны. Но в РТЦ это сопровождается перераспределением пор по радиусам — происходит увеличение количества малопроницаемых микропор и уменьшение количества проницаемых макропор, что является основной причиной снижения проницаемости камня РТЦ.

3. Расширение, которое нами определялось, — это расширение в «минимально ограниченных» условиях, поэтому в нашем случае мы имеем максимальное увеличение общей пористости, но даже в этом случае мы получаем снижение газопроницаемости камня РТЦ по сравнению с обычным ТЦ почти втрое ($6,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ в РТЦ и $17 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ в ТЦ). В реальных условиях скважины расширение камня РТЦ будет более ограниченным, что приведет к минимальному увеличению общей пористости цементного камня. В этом случае перераспределение пор в камне РТЦ будет происходить интенсивнее, количество оптимальных микропор еще более возрастает, что вызовет значительное снижение газопроницаемости цементного камня РТЦ (до $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ в РТЦ и $10,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ в ТЦ для полностью ограниченных условий) и повышение его прочности (с 2,6 до 11 МПа у РТЦ и с 1,6 до 3,8 МПа у ТЦ).

Исследования физической структуры камня РТЦ методами РЭМ и порометрии позволили составить классификацию пор по их размеру (табл. 3.38). Данные исследований пористой структуры РТЦ позволяют делать выводы о его технологических свойствах — плотности, проницаемости, прочности и т. д.; регулируя процесс

Классификация пор в камне РТЦ (по радиусам)

Субмикропоры $4 \cdot 10^{-3}$ мкм $< r_1 < 10^{-2}$ мкм	Микропоры 10^{-2} мкм $< r_2 < 10^{-1}$ мкм
<p>Поры между субмикрористаллическими («гелеобразные») частицами гидратных фаз и их сростками (преимущественно ГСК), дефекты строения индивидуальных кристаллов исходных минералов клинкера и гидратных фаз — дислокации, трещины, сколы и т. д. Повышение их содержания при одной и той же общей пористости благоприятно сказывается на прочности и проницаемости цементного камня</p>	<p>Поры в массе «гелеобразных» диффузных оболочек вокруг зерен исходных минералов клинкера, между отдельными микрористаллами гидратов и их сростками — ГАК, ГСАК, ГСК, дисперсной $\text{Ca}(\text{OH})_2$; контракционные поры, микродефекты кристаллической структуры цементного камня — полости и трещины, заполненные «гелеобразными» новообразованиями, места скопления маточного раствора и др. Эти поры определяют плотность и проницаемость кристаллической структуры цементного камня — преобладание в цементном камне пор радиусом до $4 \cdot 10^{-2}$ повышает его прочность и снижает проницаемость</p>
Макропоры 10^{-1} мкм $< r_3 < 1$ мкм	Супермакропоры $r_4 > 1,0$ мкм
<p>Это — капиллярные «сквозные» поры между малогидратированными зернами гипса, C_3A, C_4AF и C_3S; между отдельными, хорошо развитыми индивидуальными кристаллами гидратов и их сростками; поры, образовавшиеся в результате внутроструктурных напряжений; поры между отдельными локальными элементами структуры цементного камня — текстурами и их агрегатами; поры от испарения не связанной химически воды и пр. Количество таких пор в цементном камне обычно довольно велико, и они отрицательно сказываются на его плотности и проницаемости (особенно с $r > 2,5 \cdot 10^{-1}$ мкм)</p>	<p>Поры между очень крупными кристаллами гидратов и их сростками; крупные капиллярные поры между малогидратированными зернами $\beta\text{-C}_2\text{S}$, макродефекты кристаллической структуры цементного камня — трещины, замкнутые полости, образованные при зарастании их «гелем» новообразований и от втянутого воздуха; поры между очень крупными кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ГСАК и т. д. Количество таких пор в цементном камне при нормальных условиях твердения невелико, но оно возрастает с повышением температуры гидратации</p>

расширения, т. е. изменяя пористость камня РТЦ, эти свойства также можно регулировать.

Управление процессом расширения камня в заданных условиях твердения легче всего осуществлять изменением скорости гидратации и гидратационной активности расширяющей добавки (оксидов Ca или Mg), так как они зависят от температуры обжига этих добавок при их получении из карбонатного сырья. Это подтвердили эксперименты по регулированию расширения изменением ско-

рости гидратации CaO , полученного при различных температурах (от 850 до 1400 °C); при этом определяли скорость гидратации извести и ее смесей с цементом и кремнеземом (по скорости тепловыделения методом калориметрии на термосном калориметре конструкции НИИЖБа), скорость структурообразования (по скорости нарастания пластической прочности P_m) и скорость расширения. По результатам экспериментов установлено, следующее:

1. Скорость гидратации извести в смеси с цементом ниже скорости гидратации чистой извести или ее смеси с кремнеземом; скорость гидратации ТЦ в смеси с известью также меньше.

2. Максимально активна CaO , обожженная при 850 °C: она гидратируется очень быстро, расширение начинается рано и мало по величине, так как давление роста кристаллов СН релаксируется внутри пластичной структуры только начинающего загустевать раствора. При повышении температуры гидратации скорость расширения возрастает, а его величина уменьшается; первое объясняется тем, что из-за обратной зависимости растворимости СН от температуры она раньше и быстрее кристаллизуется при ее повышении, а второе — тем, что процесс структурообразования цементного камня с повышением температуры ускоряется в большей степени, чем рост кристаллов СН, которым в этих условиях «раздвигать» зерна клинкера становится труднее.

3. Высокая температура обжига (до 1400 °C) снижает скорость гидратации CaO , особенно при 20 °C; при этом величина и период расширения максимальны. При 20 и 30 °C камень растрескивается; это происходит, когда при $P_m \approx 1,0$ МПа расширение $\Delta V/V \geq 1\%$. При 60 и 90 °C, однако, период расширения резко уменьшается и растрескивания камня не наблюдается.

4. Расширение системы CaO — кремнезем в несколько раз ниже, чем расширение системы CaO — ТЦ; это обусловлено меньшим числом фазовых контактов срастания в системе CaO — SiO_2 и релаксацией давления роста кристаллов СН внутри пластичной структуры без «раздвижки» ее элементов. Таким образом, процессом расширения можно управлять подбором расширяющих добавок с максимумами скорости гидратации и расширяющего эффекта, находящимися в интервале пластично-тиксотропного состояния основной твердеющей системы при данных условиях гидратации.

Проведенные исследования позволили сформулировать ряд положений механизма процессов расширения РТЦ на основе оксида кальция.

1. Необходимое условие расширения — наличие двух типов активно формирующихся в процессе гидратации структур твердения — структуры цементного камня и структуры гидроксида кальция — портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Расширение происходит лишь тогда, когда, начинающие гидратироваться зерна исходных минералов клинкера, покрытые пленкой возникающих в результате топохимических процессов на первых этапах гидратации гидратных новообразований, «раздвигаются» интенсивно кристаллизующимися в промежутках между ни-

ми кристаллами портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нитевидного (игольчатого, волокнистого) габитуса. Это — период пластического состояния системы, когда структура в целом тиксотропна. В момент максимально интенсивной скорости процесса кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (к 6 ч с момента затворения, когда скорость расширения также максимальна) начинается процесс окончательного «закрепления» продолжающих гидратироваться частиц исходных минералов клинкера на их новых местах. После этого кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уже не могут значительно «раздвигать» их, так как к этому времени они уже покрыты более толстой пленкой новообразований, которые при соприкосновении зерен клинкера друг с другом начинают активно взаимодействовать с образованием уже не точечных, а более прочных фазовых контактов срастания.

Нарушение таких контактов может привести к неравномерности изменения объема цементного камня; однако, начиная с этого времени, скорость расширения постепенно уменьшается, снижая вероятность деструктивных проявлений. Одновременно с этим происходит процесс перекристаллизации сыгравшего свою роль при расширении портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который после этого вновь кристаллизуется более мелкодисперсным, в основном пластинчатого габитуса, и в меньшем количестве, так как часть ионов Ca^{2+} из раствора сразу идет на связывание имеющихся уже в достаточном количестве в растворе ионов $(\text{SiO}_4)^{n-}$, т. е. на образование основных гидратных фаз — ГСК. Это способствует увеличению плотности и повышению коррозионной стойкости камня РТЦ вследствие уменьшения возможности выщелачивания.

3. Кинетика процессов расширения РТЦ с добавкой CaO определяется кинетикой процессов гидратации расширяющей добавки CaO и кинетикой кристаллизации продукта этой гидратации — $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Расширение РТЦ с добавкой CaO полностью заканчивается к 24—30 ч с момента затворения одновременно с полным «израсходованием» расширяющей добавки (CaO). Это позволяет одной из основных причин расширения также считать наличие в твердеющей системе оксида кальция, способного активно гидратироваться в этот период времени с образованием прочностной кристаллизационной структуры портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. Процесс расширения РТЦ сопровождается перераспределением пор в массе камня, в результате которого увеличивается количество малопроницаемых микропор и уменьшается количество проницаемых макропор. Это приводит к получению более оптимальной кристаллической структуры камня РТЦ, характеризующейся пониженной проницаемостью.

6. Эффективность применения оксида кальция в качестве расширяющей добавки обусловлена как ее большей растворимостью по сравнению с безводными минералами клинкера (растворимость CaO при 20 °С составляет 1,23, C_3S — 0,365 и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — 0,188 г/л), так и значительно большей растворимостью, а следовательно, и скоростью кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с гидратными

фазами цементного камня ГАК, ГСК и т. д. (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 20 °С — 1,65 г/л; ГАК и ГСК $\approx 10^{-4} \div 10^{-6}$ г/л). Первое определяет возможность практически полного растворения СаО на стадии пластического состояния (к 3—4 ч, по нашим данным), второе — возможность кристаллизации основного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до конца схватывания (к 6 ч).

Это делает применение СаО в качестве расширяющей добавки в РТЦ очень эффективным, особенно при невысоких температурах гидратации. С повышением температуры гидратации растворимость СаО и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сильно уменьшается; растворимость СаО при 100 °С составляет 0,6, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,77 г/л, и эффективность его применения в качестве расширяющей добавки при повышенных температурах снижается, что и подтверждается на практике (например, в известково-песчаных композициях для гидротермальных условий твердения). В этом случае необходимо применять расширяющие добавки, разработанные специально для таких условий. При температурах гидратации до 90 °С применение в качестве расширяющей добавки тонкомолотого свежепрокаленного оксида кальция достаточно эффективно.

Тампонажные растворы нормальной плотности

РТЦ с большой величиной расширения для скважин с температурой до 90 °С могут быть получены совместным помолотом до 250—280 м²/кг клинкера обычного тампонажного цемента для «холодных» скважин с 5 % гипса и окиси кальция в виде молотой негашеной извести (кипелки) сорта «медленногасящаяся» в количестве до 15 % (около 10 % в пересчете на активную СаО) и 5—10 % аморфного кремнезема, песка или шлака. Известно, что в результате гашения оксида кальция в цементном камне появляется повышенное количество гидроксида кальция — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая хорошо растворяется в воде, снижая тем самым коррозионную стойкость цементного камня к выщелачивающему действию воды. Для связывания образующейся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в РТЦ для скважин с температурой до 40 °С и вводится соответствующее количество аморфного кремнезема в виде диатомита или опоки, а в РТЦ для скважин с температурой 40—90 °С — кварцевого песка или шлака с высоким содержанием SiO_2 .

Скорость гидратации СаО в массе цементного камня при температуре до 90 °С позволяет ограничить интенсивное расширение периодом 24—30 ч с момента затворения. Расширение РТЦ с негашеной известью заканчивается в эти же сроки и, несмотря на его большую величину, не разрушает цементный камень. Попытка получить такую же величину расширения в РТЦ на сульфатоалюминатной основе приводит к разрушению цементного камня.

Абсолютная величина расширения с момента затворения РТЦ к 30 ч достигает 23 %, тогда как к этому же времени расширение ТЦ не превышает 0,25 %. Скорость расширения РТЦ во времени интенсивно возрастает лишь в течение первых 6 ч с момента затво-

рения, достигает максимума, после чего начинает уменьшаться и к 30 ч становится равной нулю.

Таким образом, ее максимум находится между началом и концом схватывания, когда твердеющая система пластична, тиксотропна и не может необратимо деформироваться. Линейное расширение образцов РТЦ уже после 1 сут постоянно, достигая 5,5 % при 22—40 °С и 2,9 % при 70—90 °С. При этом прочность камня РТЦ со временем растет: $\bar{\sigma}_{сж}/\bar{\sigma}_{изг}$ через 2, 4, 7 и 28 сут при 40 °С равны 9/3; 11,5/4,5; 17,0/5,7; 22,0/7,2; при 70—90 °С $\sigma_{сж}=13$; 16,5; 19 и 25 МПа соответственно.

Технологические свойства РТЦ и (для сравнения) обычного цемента приведены в табл. 3.39. Видно, что ранняя прочность камня РТЦ, как правило, немного ниже, чем «чистого» цемента; повышению прочности способствует введение 10—15 % добавки SiO_2 в наиболее активной аморфной форме (в воде опоки или диатомита). Введение же шлака при 22 °С снижает прочность камня РТЦ в 3 раза; к 28 сут эта тенденция сохраняется. Однако оксид кальция сокращает время между началом и концом схватывания с 4 до 2 ч; время загустевания раствора также сокращается; оно зависит от количества СаО, ее гидратационной активности, скорости гашения и температурных условий применения РТЦ. С повышением температуры скорость расширения растет, а его величина, как и время загустевания, уменьшается.

Для РТЦ при 70—90 °С нужна медленногасящаяся, «пережженная» известь, которая особенно хорошо сочетается с кристал-

Таблица 3.39

Свойства РТЦ с добавкой оксида кальция ($\text{В/Т}=0,5$; $t=22$ °С; твердение в открытых формах)

Состав смеси (на 100 мас. ч ТЦ для „холодных“ скважин)				Сроки схватывания, ч-мин		Прочность при изгибе, МПа, через период времени, сут		
СаО	SiO_2 аморф		Шлак	начало	конец	2	5	28
	Диатомит	Опока						
Без добавок				7—00	11—50	3,0	7,8	9,6
15	10	—	—	6—30	8—36	2,7	6,2	6,2
15	15	—	—	6—20	8—10	2,6	5,2	7,2
15	—	10	—	6—10	8—30	3,1	6,4	7,2
15	—	15	—	6—50	9—35	3,1	6,0	7,2
20	10	—	—	6—05	7—55	2,6	4,3	7,0
20	—	—	20	7—20	10—50	1,5	2,1	5,5
20	—	—	40	8—05	10—50	1,0	1,5	4,3
20	—	—	50	8—10	12—20	0,7	1,2	2,5
20	—	10	—	6—25	9—07	3,1	5,8	6,9
30	20	—	—	4—00	5—50	1,2	2,6	5,2
30	—	20	—	6—40	9—20	2,8	5,1	6,8

лическим кремнеземом в виде молотого кварцевого песка, вводимого в РТЦ в количестве 10—50 %; расширение в этом случае достигает 25 % и заканчивается уже через 6 ч с момента затворения, прочность камня РТЦ при этом значительно возрастает (на 25—50 %). При дальнейшем повышении температуры процесс гидратации СаО идет так быстро, что она переходит в СН еще до возникновения структуры, т. е. без ее расширения. В этом случае замедлить гидратацию оксида Са в нужной степени можно, «спрятав» ее внутри зерен цементного клинкера.

В работе [21] описаны два способа получения таких РТЦ — кратковременным обжигом при 1100—1350 °С цементной сырьевой смеси в расчете на получение клинкера с содержанием C_3S не менее 60 % и $CaO_{св} = 3 \div 15$ % и обычным обжигом клинкера с $КН > 1$. Недостаток РТЦ, полученных по первому способу, — низкое содержание в нем основного минерала C_3S , который образуется лишь при $t = 1450$ °С, и, как следствие, низкое качество самого вяжущего. По второму способу получается РТЦ, в котором избыточная СаО в составе сырьевой смеси при 1480 °С обожжена «намертво» и гидратируется лишь спустя длительное время в массе уже полностью сформировавшегося камня, что может привести к отсутствию эффекта расширения в нужное время и в последующем из-за больших внутренних напряжений — к разрушению цементного камня (рис. 3.8, а на вкладке)*.

Практическая реализация промышленного получения качественного СаО-содержащего «расширяющегося» клинкера стала возможна лишь после открытия нового минерала, низкотемпературного аналога C_3S — высокоосновного хлоралюмосиликата кальция состава $Ca_3SiO_4 \cdot Cl_2$ — алинита [33] и создания НТС — технологии обжига клинкера при пониженных до 900—1150 °С температурах обжига [32]. Алинит — формула монокристалла $Ca_{22} \times \times [(Si_{0.75}Al_{0.25})O_4]_8 \cdot O_4Cl_2$ — в клинкере $Ca_{21}Mg[(Si_{0.75}Al_{0.25})O_4]_8 \times \times O_4 \cdot Cl_2$ представляет собой минерал, образующийся в клинкере при температуре его обжига уже не 1480, а 900—1150 °С (т. е. при температуре промышленного обжига известняка), что дает возможность ввести в сырьевую смесь избыток $CaCO_3$ в расчете на получение в клинкере 10—25 % $CaO_{св}$ для обеспечения расширения порядка 20—25 % с момента затворения.

На основе указанных фундаментальных работ [32, 33] нами совместно с авторами этих работ Б. И. Нудельман и М. Я. Бикбау был разработан ряд «универсальных» минерализованных расширяющихся тампонажных растворов для цементирования глубоких и сверхглубоких нефтяных и газовых скважин в сложных геологических условиях в диапазоне температур от -10 до $+250$ °С, т. е. пригодных для цементирования скважин как в многолетнемерзлых породах, так и в условиях высокотемпературной солевой коррозии, обладающих в этих условиях нормальными реологическими свойствами, значительным расширением, высокой

* ЭМ-снимки получены совместно с В. Р. Гарашиним.

прочностью камня на сжатие и растяжение, коррозионной стойкостью и низкой проницаемостью.

Рассмотрим более подробно два характерных состава «универсальных» алинитовых расширяющихся минерализованных тампонажных растворов (АРТЦ) — АРТЦ-1 с 0,6—4,2 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкере ($KH \leq 1$) и расширением с момента затворения при $-10 \div +250$ °C 0,5—10,0 % и АРТЦ-2 с 2—40 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкере ($KH > 1$) и расширением при $-10 \div +250$ °C до 65 %. АРТЦ-1 содержит в качестве основы (мас. ч.) молотый хлорсиликатный (алинитовый) портландцементный клинкер (100), минеральные добавки (5—65), жидкость затворения (42—115,5) и добавки-модификаторы (0,05—17,55); при этом хлорсиликатный (алинитовый) клинкер имеет следующий минералогический состав (мас. ч.): $\text{Ca}_3\text{SiO}_4 \cdot \text{Cl}_2$ (алинит) — 100; $\text{Ca}_3\text{SiO}_3 \cdot \text{Cl}_2$ (2,2—33,3); $12\text{CaO} \times 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,2—25,0); $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,1—8,3); $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,1—8,3); $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (15,6—25,0); $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0,1—5,0); стекловидная фаза (0,6—25,0); $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (0,6—4,2); $\text{MgO}_{\text{общ}}$ (0,3—2,5).

В АРТЦ-1 в качестве минеральных добавок могут применяться: для регулирования сроков схватывания — порошкообразный двуводный гипс, в качестве дополнительного расширяющегося компонента — известь (негашеная и гидратная), облегчающие добавки — опока, бентонит и другие, повышающие термостойкость при высоких температурах промышленные отходы типа шлаков и шламов, понижающие коэффициент теплопроводности при пониженных температурах торф, перлит, керамзит и др.; в качестве жидкости затворения — техническая вода или водные растворы электролитов; в качестве добавок-модификаторов — понизители водоотдачи (гипан и полиакриламид) и кольтмататоры пор (жидкое стекло, ГКЖ-94).

В данном тампонажном растворе указанная выше совокупность свойств достигается в основном благодаря принципиально новому минералогическому составу клинкера, основным минералом которого является не алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а содержащий 2,5—5,0 % (по массе) связанного хлора алинит $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, образующийся в процессе низкотемпературного обжига цементной сырьевой смеси в среде, содержащей в качестве каталитических элементов анионы хлора и кислорода, и имеющий принципиально отличную от алита кристаллическую структуру из катионных (кальциевых) полиэдров с мостиковыми смешанными анионами [15]. Этот вид структуры и определяет принципиально новые свойства тампонажного раствора на основе алинитового клинкера — высокую гидравлическую активность и скорость (степень) гидратации. Например, степень гидратации алинитового тампонажного раствора через 28 сут твердения при 20 °C составляет 90 %, а у обычного силикатного портландцементного раствора — лишь 62 %, т. е. в 1,5 раза ниже.

Имеется ряд специфических отличий анионосиликатного (в отличие от катионосиликатного) алинитового клинкера от обычного алитового, из которых следует отметить особо: скорость обра-

зования портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в камне АРТЦ-1 при общем быстром наборе прочности на ранних стадиях гидратации в 2 раза ниже, чем у обычного раствора. Это позволяет использовать эффект расширения при высоких температурах, однако свидетельствует о том, что степень гидролиза алинита в это время вдвое меньше, т. е. гидратация его, особенно в ранние сроки, идет не по обычной двухстадийной схеме «растворение — кристаллизация», а по одностадийному топохимическому механизму (по Н. В. Белову), т. е. вдвое быстрее, что подтверждается данными по определению степени гидратации алинита [15]. Высокая гидратационная активность алинита приводит к интенсивному твердению раствора, что позволяет эффективно его использовать и при низких положительных и отрицательных температурах.

Образование основной прочностной структуры камня АРТЦ-1 уже на ранних стадиях идет из гидросиликатов с основностью меньше 1, т. е. из минералов группы тоберморит $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ — ксонотлит $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ — гиллебрандит $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$, имеющих высокие индивидуальные прочностные свойства и термокоррозионную стойкость, что определяет возможность эффективного применения АРТЦ-1 также и в условиях высокотемпературной солевой агрессии.

Приготовление АРТЦ-1 осуществляется с использованием обычной стандартной техники и технологии приготовления тампонажных растворов и цементирования скважин. Нужные минеральные добавки можно вводить как при помолке клинкера на цементном заводе, так и в процессе сухого перемешивания цемента с добавками в цементосмесительной машине непосредственно на скважине. Добавки-модификаторы в целях лучшей гомогенизации обычно вводят в жидкость затворения в процессе приготовления цементного раствора с помощью цементировочных агрегатов также непосредственно при цементировании скважины.

Применение АРТЦ-1 позволяет получить в широком диапазоне температур высококачественный расширяющийся тампонажный раствор и цементный камень на его основе, обладающий хорошими прочностными свойствами и способствующий повышению качества цементирования скважин в этих условиях.

Это подтверждается данными лабораторных испытаний АРТЦ-1, проведенных в условиях, приближенных к реальным условиям скважин (табл. 3.40—3.42).

При разработке АРТЦ-2 была поставлена задача создания «универсального» расширяющегося тампонажного раствора на оксидной основе с сохранением большого расширения в течение всего срока его хранения и с сохранением при этом высокой прочности, сплошности, водогазонепроницаемости и долговечности цементного камня в интервале температур от -10 до $+250^\circ\text{C}$.

Эта задача была решена при использовании в качестве вяжущего обожженного при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ молотого алинитового клинкера с $\text{KH} > 1$, содержащего от 2 до 40 % гидратационно-активного оксида кальция, модифицированного 4,0—5,0 % хлора (100 мас. ч.), в смеси с регулятором схватывания—двуводным гип-

Характерные составы алинитовых расширяющихся минерализованных тампонажных растворов типа АРТЦ-1

Ингредиенты, мас. ч	Состав, мас. ч		
	1	2	3
Алинитовый клин-кер	100	100	100
Минеральные добавки	5 (доменный шлак)	35: (гипс-5, СаО-15, торф-15)	65: (гипс-5, СаО-20, опока-40)
Жидкость затворения	42 (техническая вода)	81 (1 %-ный водный раствор СаСl ₂)	115,5 (2,5 %-ный водный раствор К ₂ СО ₃)
Добавка-модификатор	0,05 (гипан)	9,4 (8,5 — жидкое стекло; 0,9 — полиакриламид)	17,55 (полиакриламид)

сом (2—8). Кроме того, раствор содержит в качестве консерванта-пластификатора для сохранения расширяющих свойств при длительном хранении отстойную смолу термической переработки древесины (0,2—3,5), а в качестве деконсерванта-кольмататора пор жидкое стекло (1,0—9,5).

АРТЦ-2 на основе оксида кальция предназначен для применения при температурах от —10 до +120 °С; для применения в интервале температур от +120 до +250 °С алинитовый клинкер содержит 5—35 % гидратационно-активного оксида магния, модифицированного хлором. Раствор дополнительно содержит 6,0—31,5 мас. ч хлористого или сернокислого магния для минерализации жидкой фазы, а для «связывания» СаО и MgO, предотвращения их «вымывания» из цементного камня и повышения его термосолеустойкости при 120—250 °С — от 15 до 35 мас. ч. молотого кварцевого песка.

Таблица 3.41

Свойства АРТЦ-1

Состав	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Расширение, %
			начало	конец	
1	1800	19	1—30÷ ÷2—40	1—55÷ ÷4—10	0,5—8 (к 12 ч)
2	1650	20	1—50÷ ÷3—15	2—45÷ ÷5—10	2,5—10 (к 17 ч)
3	1500	21	2—20÷ ÷4—10	3—35÷ ÷6—20	3,5—10 (к 17 ч)

Прочность камня $\sigma_{сж}$ алинитовых расширяющихся минерализованных тампонажных растворов, МПа

Время твердения, сут	Температура твердения, °С								
	-10	0	+5	+20	+50	+85	+120	+160	+250
Состав 1									
1	0,44	1,24	3,83	6,64	9,54	14,52	16,07	19,42	21,04
2	0,62	1,66	6,07	9,03	16,36	19,04	19,58	20,04	22,46
7	4,03	6,02	12,04	17,82	26,80	30,06	31,03	32,45	34,23
28	16,00	20,00	20,00	24,00	34,00	36,00	38,00	39,50	41,00
90	17,00	22,00	26,00	30,60	53,00	47,50	42,00	43,00	42,40
Состав 2									
1	0,42	1,02	3,53	6,00	9,20	12,46	14,40	18,10	20,84
2	0,56	1,44	4,80	8,64	14,58	18,00	18,02	19,22	22,04
7	3,63	5,24	11,52	16,42	23,24	29,63	29,44	31,21	31,66
28	14,00	18,00	19,00	22,00	32,16	34,50	36,23	38,13	40,12
90	16,50	20,60	24,54	30,02	50,20	46,82	40,62	40,80	40,64
Состав 3									
1	0,32	0,64	2,21	4,20	6,80	9,22	10,20	14,20	15,62
2	0,44	0,82	3,80	6,23	9,43	14,54	14,10	16,21	16,47
7	3,21	4,26	8,20	12,86	14,24	19,00	18,14	17,50	18,24
28	10,42	9,28	16,02	16,41	16,87	24,62	21,69	19,42	20,26
90	12,46	16,42	19,23	19,24	24,94	28,43	24,56	22,87	21,22

Алинитовый клинкер с 2—40 % гидратационно-активного оксида кальция или 5—35 % оксида магния, модифицированных хлором, получается в результате обжига при 1000—1200 °С сырьевых смесей, в состав которых входит избыточное расчетное количество CaCO_3 или MgCO_3 по низкотемпературной солевой НТС-технологии [8]. Обжиг алинитового цементного клинкера при 1000—1200 °С в присутствии катализатора — хлорида кальция из сырьевых смесей с $\text{KH} > 1$ и избытком CaCO_3 или MgCO_3 позволяет получить клинкер с высоким (до 80—85 %) содержанием основного минерала — алинита и с гомогенизированным в нем на молекулярном уровне оксидом кальция (магния) в отличие от технологии получения портландцемента, где повышение содержания $\text{CaO}_{св}$ или $\text{MgO}_{св}$ свыше 3 % не допускается, так как вызывает разложение алита и резкое ухудшение качества цемента с последующим разрушением цементного камня.

Значительное расширение АРТЦ-2 и возможность его применения при отрицательных температурах обусловлены качественным составом и количественным соотношением его ингредиентов, а также наличием гидратационно-активного оксида кальция (магния), модифицированного хлором, полученного и находящегося непосредственно в самом клинкере. Высокая долговечность такого

цементного камня в солевых средах определяется наличием химически связанного хлора в кристаллической решетке минералов алинитового клинкера и оксида кальция и оптимальной микроструктурой камня на основе АРТЦ-2 с низкой водогазопроницаемостью.

Сохранение большого расширения (а также прочности) тампонажного раствора и камня на его основе в условиях длительного (до 1 года) хранения цемента в естественно-влажных условиях — особая проблема для цементов с высокоактивными оксидными добавками. Это достигается оптимальным составом тампонажного раствора и «консервирующим» действием добавки отстойной смолы термической переработки древесины, пленка которой на зернах модифицированного хлором оксида кальция или магния и на частицах минералов алинитового цемента не растворяется атмосферной влагой, но легко «смывается» деконсервирующим раствором жидкого стекла или солей магния при затворении цемента.

Отстойная смола термической переработки древесины представляет собой вязкую темно-коричневую жидкость следующего состава (%): фенолы, высшие жирные кислоты и высокомолекулярные фенолокислоты 45—65; летучие жирные кислоты 10—15; нейтральные вещества 25—30.

Максимальная степень сохранности величины расширения, т. е. гидратационной активности оксида Са, а также активности цемента в целом достигается, когда цементный клинкер измельчают с отстойной смолой термической переработки древесины, которую предварительно растворяют и вводят в количестве 0,25—2,5 % от массы цементного клинкера. Тампонажный цемент, полученный по разработанному нами способу, имеет повышенную удельную поверхность и сыпучесть, что обусловливается действием смолы. Данный способ позволяет сохранить величину расширения и активность цемента в течение длительного времени (табл. 3.43).

Таблица 3.43

Расширение и прочность камня при длительном хранении

Количество отстойной смолы от массы цементного клинкера, %	Срок хранения цемента, сут					
	2	28	90	180	360	720
0	3,8/23,4	2,6/17	2,2/16	1,8/14	1,2/10	0,7/4,5
2,5	3,2/20,5	3,0/19	2,4/16	2,6/17	2,4/16	2,2/16,0
1,5	3,4/21,0	3,2/20	2,7/18	2,4/16	2,1/15	1,8/14,0
0,25	3,7/23,0	3,4/21	2,4/17	2,1/16	1,7/13	1,5/12,0

Примечание. В числителе — предел прочности при изгибе через 2 сут, МПа; в знаменателе — расширение, %.

Отстойная смола в случае ее использования с алининовым цементом и благодаря наличию жирных кислот оказывает еще и пластифицирующее действие. Гель кремнекислоты или брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выпадающий из минерализованной жидкости затворения при контакте ее с основной массой цемента, в результате чего повышается щелочность среды, интенсивно заполняет образующиеся при расширении капиллярные пустоты и значительно повышает водогазонепроницаемость цементного камня, который при значительном расширении практически не имеет трещин. Расширение и «раздвижка» структуры кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходят в период до 24 ч с момента затворения на стадии пластично-тиксотропного состояния твердеющей системы, когда все ее деформации имеют обратимый характер (рис. 3.8, б, д и 3.9. на вкладке).

АРТЦ-2 готовится с использованием обычной стандартной техники и технологии приготовления тампонажных растворов и цементирования скважин. Двухводный гипс и консервант-пластификатор вводятся при помоле клинкера на цементном заводе. Де-консервант-наполнитель в целях лучшей гомогенизации обычно вводят в жидкость затворения в процессе приготовления цементного раствора с помощью цементировочных агрегатов непосредственно при цементировании скважины.

Применение алининового расширяющегося тампонажного раствора позволяет получить в широком диапазоне температур высококачественный тампонажный раствор и цементный камень на его основе, обладающий большим расширением и хорошими прочностными свойствами и способствующий повышению качества цементирования скважин в сложных условиях (табл. 3.44). Другим, кроме НТС-технологии, направлением в получении минерализованных расширяющихся тампонажных растворов, стойких при высоких температурах (120—200 °С) в наиболее опасной для цемента среде MgCl_2 , является использование эффекта высокой стойкости в этих условиях магнезиальных гидратов — оксихлоридов, гидросиликатов и гидрогранатов.

Выше была подтверждена принципиальная возможность получения в этих условиях термобаросолестойкого цементного камня, состоящего из ОХМ типа $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot (11 \div 12)\text{H}_2\text{O}$, ГСМ типа $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$, гидрогранатов магнезия $\text{M}_3 \cdot \text{AS}_{0,5} \cdot \text{H}_5$ и $\text{M}_3 \cdot \text{AS}_3 \cdot \text{H}_4$ и кальция $\text{C}_3 \cdot \text{A} \cdot \text{S}_{0,5} \cdot \text{H}_5$. Данные фазы, как показывает термодинамический анализ [9, 25], — единственные соединения, в течение длительного времени стабильные в этих условиях. Указанные соединения образуются в гидротермальных условиях при взаимодействии вяжущего, в состав которого должны входить Mg-Ca-Al-Si-минералы расширяющей добавки и минерализованной Cl-Mg среды затворения.

Как было установлено, в качестве вяжущего для всех солевых сред, кроме MgCl_2 , для температур до 160 °С можно применять медленносхватывающиеся термосолестойкие силикатные цементы типа стандартных ШПЦС-120 и 200, белитокремнезистый цемент

(БКЦ) и содержащий γ - C_2S цемент на основе саморассыпающегося шлака производства рафинированного флюсового феррохрома (γ -БКЦ). В качестве расширяющей добавки, независимо от вида вяжущего, для этих условий следует применять оксид Mg, обожженный при более высоких, чем обычно (900—1100 °C), температурах:

при 1200—1300 °C — для использования при цементировании скважин с температурой до 160 °C. Такой оксид Mg содержится в количестве 28—40 % (вместе с 35—38 % CaO) в хроматном шламе — крупнотоннажном отходе заводов по переработке хромитовых руд;

при 1500—1600 °C — для применения при цементировании скважин с температурой до 200 °C. Такой оксид Mg в виде периклаза в количестве свыше 50 % содержится в металлургическом магнезитовом порошке, широко используемом в промышленности для футеровки печей, и в магнезиальных шлаках — крупнотоннажных отходах металлургической промышленности.

Использование этих материалов позволяет решить проблему получения качественных тампонажных цементов для крепления скважин в условиях Cl-Mg агрессии и утилизации крупнотоннажных шлаковых промوتходов. Применение в качестве жидкости затворения для растворов этого типа высокоминерализованных Cl-Mg буровых растворов (ВМБР), в частности с конденсированной твердой фазой (гидро- и солегелей Mg), позволяет к тому же решить и проблему утилизации ВМБР, которая сейчас стоит достаточно остро.

Технологические свойства ряда составов РТЦ для температур до 160 °C (табл. 3.45), разработанных совместно с В. С. Данюшевым и П. Х. Чжао, отвечают основным требованиям к тампонажным растворам для цементирования глубоких скважин в условиях солевой агрессии. Для солевой среды $MgCl_2$, наиболее опасной для цементного камня, эффективно применение вяжущего алюминатного типа, содержащего в большом количестве высокоактивные минералы CA и CA_2 . Таким вяжущим является высокоглинеземистый цемент — ВГЦ (табл. 3.46, 3.47).

Широкое промышленное использование расширяющихся тампонажных растворов на основе ВГЦ в настоящее время невозможно из-за малого объема его выпуска в СССР. Эффективным заменителем оказался шлак алюмотермического производства ферротитана. Имея средний состав (в % по массе): CaO 4,64—11,7; MgO 1,8—3,67; SiO_2 0,37—0,87; Al_2O_3 66—71,5; FeO 0,46—1,35; TiO_2 11,9—27,45, он включает в себя глинозем в виде высокоактивного двуалюмината кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$, а также в незначительных количествах и более активный минерал — моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$. Такой состав обеспечивает высокую гидравлическую активность шлака и быстрый набор прочности, входящие в его состав оксиды Ca и Mg в количестве 6,4—15,4 % обеспечивают в диапазоне температур до 160 °C линейное расширение не ниже 3 %, безопасное для сплошности и прочности цементного камня

Свойства алинитового минерализованного тампонажного раствора на оксидной

Содержание в алинитовом клинкере, %		Твердение 2 сут при температуре, °C					Твердение 360 сут		
CaO	MgO	-10	0	+22	+90	+120	-10	0	
0,7	—	$\frac{0,78}{0,02}$	$\frac{1,21}{0,03}$	$\frac{3,04}{0,05}$	$\frac{5,74}{0,05}$	$\frac{6,95}{0,05}$	$\frac{1,98}{0,03}$	$\frac{3,87}{0,04}$	
2,0	—	$\frac{0,71}{0,09}$	$\frac{1,02}{0,12}$	$\frac{2,81}{0,13}$	$\frac{5,51}{0,14}$	$\frac{6,64}{0,14}$	$\frac{1,96}{0,10}$	$\frac{3,64}{0,12}$	
3,2	—	$\frac{0,63}{0,87}$	$\frac{0,97}{1,04}$	$\frac{2,76}{1,35}$	$\frac{5,48}{1,39}$	$\frac{6,27}{1,43}$	$\frac{2,03}{0,88}$	$\frac{3,57}{1,04}$	
10,05	—	$\frac{0,49}{3,64}$	$\frac{0,90}{4,13}$	$\frac{2,43}{5,08}$	$\frac{4,91}{5,17}$	$\frac{5,84}{5,21}$	$\frac{1,74}{3,64}$	$\frac{3,28}{4,13}$	
20,08	—	$\frac{0,37}{3,84}$	$\frac{0,71}{4,41}$	$\frac{2,14}{5,76}$	$\frac{4,34}{5,80}$	$\frac{5,13}{5,84}$	$\frac{1,65}{5,86}$	$\frac{2,87}{4,42}$	
40,1	—	$\frac{0,22}{4,73}$	$\frac{0,34}{5,42}$	$\frac{1,83}{6,3}$	$\frac{3,82}{6,88}$	$\frac{4,67}{6,45}$	$\frac{1,32}{4,73}$	$\frac{2,39}{5,42}$	
42,5	—	$\frac{0,14}{4,87}$	$\frac{0,25}{5,12}$	$\frac{1,78}{6,38}$	$\frac{3,64}{6,48}$	$\frac{4,35}{6,53}$	$\frac{1,26}{4,87}$	$\frac{2,11}{5,12}$	

Температура

		+120	+160	+200	+250		120	+160	
3,2	5,0	$\frac{5,87}{0,44}$	$\frac{6,83}{0,48}$	$\frac{7,48}{0,51}$	$\frac{8,34}{0,53}$		$\frac{7,83}{0,44}$	$\frac{7,32}{0,48}$	
20,08	15,0	$\frac{5,43}{0,87}$	$\frac{6,01}{0,99}$	$\frac{6,27}{1,04}$	$\frac{7,33}{1,05}$		$\frac{7,34}{0,87}$	$\frac{6,73}{0,99}$	
2,0	35,0	$\frac{4,87}{1,77}$	$\frac{5,34}{1,78}$	$\frac{5,32}{1,81}$	$\frac{6,88}{1,84}$		$\frac{6,65}{1,76}$	$\frac{5,27}{1,78}$	

Примечание. В числителе — предел прочности при изгибе,

основе АРТЦ-2

при температуре, °С			Расширение через 12 ч после затворения, %		Наличие трещин через		Газопроницае- мость K , 10^{-15} м ² , через	
+22	+90	+120	для свеже- приготов- ленного цемента	спустя 1 год хране- ния	2 сут	360 сут	2 сут	360 сут
$\frac{6,43}{0,05}$	$\frac{8,13}{0,05}$	$\frac{9,34}{0,05}$	0,046	0,028	Нет	Нет	1,75	1,68
$\frac{5,78}{0,13}$	$\frac{7,72}{0,14}$	$\frac{8,82}{0,14}$	0,127	0,115	.	.	1,28	0,73
$\frac{5,83}{1,35}$	$\frac{7,45}{1,39}$	$\frac{8,53}{1,43}$	1,34	1,14	.	.	0,38	0,08
$\frac{5,02}{5,08}$	$\frac{6,82}{5,17}$	$\frac{7,63}{5,21}$	5,04	4,65	.	.	0,18	0,02
$\frac{4,44}{5,76}$	$\frac{5,87}{5,80}$	$\frac{7,01}{5,84}$	5,72	5,13	.	.	0,09	0,01
$\frac{3,56}{6,30}$	$\frac{4,38}{6,38}$	$\frac{5,53}{6,45}$	6,28	5,48	.	Мелкие трещины	0,06	34,5
$\frac{3,03}{6,38}$	$\frac{3,77}{6,47}$	$\frac{4,95}{6,53}$	6,37	5,37	Мелкие трещины	То же	64,3	100

твердения, °С

+200	+250							
$\frac{6,51}{0,51}$	$\frac{7,14}{0,53}$		0,47	0,45	Нет	Нет	1,20	0,73
$\frac{5,83}{1,04}$	$\frac{6,28}{1,05}$		0,98	0,91	.	.	0,24	0,07
$\frac{4,42}{1,81}$	$\frac{4,72}{1,84}$		1,75	1,68	.	.	0,10	0,03

МПа; в знаменателе — расширение, %.

Технологические свойства минерализованных расширяющихся тампонажных растворов

Состав смеси, мас. ч	Жидкость для затворения	Ж/Ц	Время загустевания, ч	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа, через			Водопроницаемость $K_v \cdot 10^{18}$, м ² , через			Линейное расширение Δl , %, через		
				2 сут	7 сут	28 сут	2 сут	7 сут	28 сут	2 сут	7 сут	28 сут
Температура 120 °С, давление 40 МПа												
ТЦ	Вода	0,5	0,3	24,0	26,0	32,0	0,008	0,006	0,008	—	—	—
ТЦ+хроматный шлам (100 : 5)		0,5	1,5	28,0	11,0	7,0	0,003	0,300	2,280	2,4	2,5	2,8
ТЦ+зола+хроматный шлам (100 : 20 : 20)		0,7	1,6	12,0	6,0	2,5	0,020	—	—	0,85	5,5	6,0
ТЦ	80 %-ный раствор NaCl	0,5	0,2	24,0	24,0	22,5	—	—	—	—	—	—
ТЦ+хроматный шлам (100 : 15)		0,5	1,4	20,0	20,0	17,0	—	—	—	0,45	0,76	1,2
ТЦ+зола+хроматный шлам (100 : 20 : 20)		0,7	1,2									
ТЦ	80 %-ный раствор MgCl ₂	0,5	Мгновенное схватывание	12,0	11,0	Образцы разрушились	—	—	—	—	—	—
ТЦ+хроматный шлам (100 : 15)		0,5	1,6	9,0	7,0	То же	—	—	—	3,9	3,9	Образцы разрушились
ТЦ+зола+хроматный шлам (100 : 20 : 20)		0,7	1,5	4,0	3,0	"	—	—	—	3,9	3,9	
ТЦ+песок+хроматный шлам (60 : 40 : 20)	Вода	0,5	1,0	15,0	11,0	39,0	0,020	0,530	0	0,60	0,65	0,88
Доменный шлак+песок+хроматный шлам (60 : 40 : 20)		0,5	2,2	2,8	6,5	9,0	0,007	0,001	0,001	2,00	2,20	2,90

Доменный шлак + песок + + магнезиальный шлак (60 : 40 : 20)		0,5	2,4	2,5	2,0	10,0	0,008	0,007	0,003	0,08	0,14	0,21
Доменный шлак + пе- сок + металлургический магнезит (60 : 40 : 5)		0,5	2,6	1,5	2,0	2,0	0,007	0,003	0,003	2,00	3,20	3,25
ТЦ + песок + хроматный шлак (60 : 40 : 20)	80 %-ный раствор NaCl	0,5	1,1	12,0	22,0	30,0	—	—	—	0,13	0,23	0,42
Доменный шлак + песок + + хроматный шлак (60 : 40 : 20)		0,5	2,0	6,5	12,0	14,0	—	—	—	0,46	0,68	2,40
Доменный шлак + пе- сок + магнезиальный шлак (60 : 40 : 20)		0,5	2,2	3,0	3,0	4,0	—	—	—	0,05	0,23	0,30
Доменный шлак + пе- сок + металлургический магнезит (60 : 40 : 5)		0,5	2,5	4,0	5,5	6,5	—	—	—	0,42	2,0	2,4
ТЦ + песок + хроматный шлак (60 : 40 : 15)	80 %-ный раствор MgCl ₂	0,5	1,4	7,0	4,0	Образцы разру- шились	—	—	—	4,9	5,3	Образцы разру- шились
Доменный шлак + пе- сок + хроматный шлак (60 : 40 : 20)		0,5	2,2	Образцы разрушились								
Доменный шлак + пе- сок + магнезиальный шлак (60 : 40 : 20)		0,5	2,3	2,5	3,0	3,0	—	—	—	0,23	0,27	0,77
Доменный шлак + пе- сок + металлургический магнезит (60 : 40 : 5)		0,5	2,4	Образцы разрушились								

Состав смеси, мас. ч	Жидкость для затворения	Ж/Ц	Время загустевания, ч	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа, через			Водопроницаемость $K_v \cdot 10^{15}$, м², через			Линейное расширение Δl , %, через		
				2 сут	7 сут	28 сут	2 сут	7 сут	28 сут	2 сут	7 сут	28 сут
Температура 160 °С, давление 60 МПа												
γ-БКЦ+хроматный шлак (100 : 15)	Вода	0,5	1,5	6,0	8,0	10,5	—	—	—	1,9	2,1	2,2
γ-БКЦ+магнезиальный шлак (100 : 20)		0,5	1,7	10,0	15,0	16,0	0,012	0,012	0,075	0,12	0,37	0,54
γ-БКЦ+металлургический магнезит (100 : 5)		0,5	2,2	14,0	16,0	16,0	—	—	—	2,4	2,6	2,6
γ-БКЦ+зола+хроматный шлак (100 : 20)		0,7	3,5	8,0	4,0	Образцы разрушились	0,050	0,090	—	4,6	5,1	—
γ-БКЦ+хроматный шлак (100 : 15)	80 %-ный раствор NaCl	0,5	1,8	5,0	Образцы разрушились		—	—	—	10	—	—
γ-БКЦ+магнезиальный шлак (100 : 20)		0,5	3,0	12,0	21,0	29,0				0,17	0,36	0,39
γ-БКЦ+металлургический магнезит (100 : 5)		0,5	3,2	9,0	Образцы разрушились		—	—	—	1,8	—	—
γ-БКЦ+зола+хроматный шлак (100 : 20 : 20)		0,7	2,3	4,0	1,2	То же				0,26	3,9	—
γ-БКЦ+хроматный шлак (100 : 15)	80 %-ный раствор MgCl ₂	0,5	0,8	12,0	4,0	Образцы разрушились	—	—	—	2,7	3,8	—
γ-БКЦ+магнезиальный шлак (100 : 20)		0,5	0,7	7,0	5,0	То же	—	—	—	0,85	1,5	—
γ-БКЦ+металлургический магнезит (100 : 5)		0,5	1,1	11,0	1,2	„				2,9	3,4	—
γ-БКЦ+зола+хроматный шлак (100 : 20 : 20)		0,7	0,8	3,5	3,0	3,0				0,31	0,42	0,45

Таблица 3.46

Свойства алюминатно-магнезиальных РТЦ (твердение 110 сут в 80 %-ном растворе $MgCl_2$)

Состав вяжущего	Температура твердения, °С	Линейное расширение, %	Предел прочности, МПа		Примечание
			при изгибе	при сжатии	
90 % ВГЦ + +10 % ММ	$\frac{120}{160}$	$\frac{3,23}{1,54}$	$\frac{1,92}{1,77}$	$\frac{9,28}{6,70}$	Цвет камня светло-желтый, структура слоистая, края слегка подплавлены коррозией, сильное расширение, трещин нет
80 % ВГЦ + +20 % МШ + +1,5 % NaOH	$\frac{120}{160}$	$\frac{2,52}{0,69}$	$\frac{2,73}{3,48}$	$\frac{6,63}{9,94}$	Цвет камня темно-серый, структура монолитная, расширение не очень сильное (по сравнению с № 1, 2), трещин нет
80 % ВГЦ + +20 % МШ + +2 % H_3BO_3	120	$\frac{2,74}{—}$	$\frac{4,14}{—}$	$\frac{10,6}{—}$	Цвет камня темно-серый, структура очень плотная, фарфоровидная, прочность очень высока (как на сжатие, так и на изгиб), трещин нет.

[21]. К данному шлаку для интенсификации его твердения на ранних стадиях рекомендуется добавлять щелочной возбудитель, например 10—15 мас. ч портландцемента на 85—90 мас. ч. шлака; при $B/T=0,225 \div 0,25$ получается утяжеленный тампонажный раствор плотностью 2250—2400 кг/м³.

Введение 10—15 % щелочного возбуждителя способствует повышению содержания СаО от 4,64—11,7 до 15—19 %. Это еще больше повышает активность шлака и обеспечивает расширение и раннюю прочность цементного камня даже при твердении в нормальных условиях, так как при этом образуются низкоосновные гексагональные гидроалюминаты кальция и гидрат окиси алюминия — гелеобразная масса, склеивающая продукты твердения, которая в дальнейшем переходит в плотный кристаллический сросток.

Для получения тампонажного раствора исходный шлак размалывают до крупности портландцемента и смешивают с последним в заданных соотношениях; образовавшуюся смесь затворяют водой или растворами солей, в том числе $MgCl_2$.

Показатели плотности и прочности полученных растворов приведены в табл. 3.48. Из табл. 3.48 видно, что при этом получается

Таблица 3.47

Свойства алюминатно-магнезиальных РТЦ (твердение до 600 сут в 80 %-ном растворе $MgCl_2$)

Состав вяжущего	Температура, °С	Давление, МПа	Время твердения, сут				
			2	14	90	210	600
90 % ВГЦ + 10 % ММ	120	40	7,2/—	6,46/—	5,22/—	3,77/0,255	5,20/—
	160	60	7,04/—	13,56/—	4,83/—	54,6/0,001	62,0/—
	200	80	6,8/—	—	—	—	—
80 % ВГЦ + 20 % МШ	120	40	7,2/—	7,63/—	7,83/—	6,96/0,107	28,6/0,001
	160	60	7,47/—	9,44/—	8,70/—	55,1/0,033	98,0/0,0015
	200	80	6,62/—	—	—	—	—

Примечание. В числителе — прочность на сжатие, МПа; в знаменателе — водопроницаемость $K \cdot 10^{15}$, м².

утяжеленный раствор с достаточно высокими показателями прочности при относительно низких положительных температурах. Такой утяжеленный тампонажный раствор может быть успешно использован при цементировании нефтяных и газовых скважин с аномально высоким пластovým давлением.

Присутствие в вяжущем большого количества низкоосновных алюминатов обеспечивает ему прочность на ранних стадиях твердения. Это вяжущее близко по составу к высокоглиноземистому цементу; оно, как и ВГЦ, характеризуется высокой стойкостью в сульфатных, магнезиальных и сероводородных средах. Данный тампонажный раствор значительно дешевле, так как для его получения используют шлак — отход производства и перспектива его широкого промышленного применения для указанных целей значительно больше.

Разработанный РТЦ на основе оксида кальция обладает также рядом положительных с точки зрения цементирования скважин специфических свойств — высоким давлением расширения и

Таблица 3.48

Свойства раствора и камня на его основе

Вяжущее (шлак/цемент), мас. ч	Плотность, кг м ⁻³	Растекание, см	Прочность на сжатие, МПа, при температуре, °С				
			22	75	110	130	160
90/10	2450	19	3,7	6,6	7,7	9,5	12,0
87,5/12,5	2430	19	4,1	6,7	8,0	9,5	12,1
85/15	2400	18	4,5	7,0	8,1	9,7	12,6

прочностью контакта с ограничивающей поверхностью, низкой проницаемостью и хорошей тампонирующей способностью.

Давление расширения определялось на установке. А. Л. Видовского во ВНИИКрнефти; оно фиксировалось магнитоупругим датчиком усилия в виде цилиндрической трубы из феррита. Давление расширения РТЦ в условиях «свободного» расширения максимально при минимальном В/Ц и достигает 3 МПа (в 50—80 раз выше, чем у обычного ТЦ). На ранних стадиях твердения (3—4 ч) давление расширения минимально; оно увеличивается в период роста пластической прочности и величины расширения. При расширении в ограниченных условиях и под постоянным давлением (около 3 МПа) РТЦ показывает увеличение давления расширения в 2—2,6 раза. Это объясняется тем, что в этих условиях структура РТЦ более прочная и на «раздвижку» зерен клинкера требуется большая часть кристаллизационного давления роста кристаллов СН (оно может достигать 10 МПа). При наличии глинистой корки (для тех же условий) давление расширения РТЦ релаксируется и уменьшается \approx в 10 раз, т. е. до 1 МПа [21].

Прочность контакта камня РТЦ с металлом (определялась методом выдавливания образца-цилиндра, твердевшего в полностью ограниченных условиях) составляет к 2 сут 4,7 МПа, к 7 сут — 6 МПа, что в 5—10 раз выше, чем у обычного ТЦ (при наличии глинистой корки прочность равна 1 и 1,5 МПа для РТЦ; 0 и 3,8 МПа для ТЦ).

Водопроницаемость камня РТЦ значительно ниже. Она определялась на установке конструкции В. С. Данюшевского для исследования длительной непрерывной фильтрации жидкостей через цементный камень при градиенте давления ≈ 1 МПа; в качестве жидкой фазы применяли дистиллированную воду, являющуюся для РТЦ сильным выщелачивающим агентом. Эти пробы показали, что фильтрация воды через камень РТЦ невелика ($5\text{--}8\text{ см}^3$) и прекращается к 7 сут; в то же время через камень ТЦ фильтрация через 2 года составляет $140\text{--}150\text{ см}^3$, т. е. в 20—30 раз больше, чем у РТЦ.

Газопроницаемость самого камня РТЦ (см. выше) мала — $\approx 10^{-15}\text{ м}^2$ и в 5—10 раз ниже, чем у обычного ТЦ; газопроницаемость контакта камня РТЦ с ограничивающей глинизованной поверхностью составляет от 10^{-15} м^2 (твердение на воздухе) до 10^{-17} м^2 (твердение в воде), что на несколько порядков ниже, чем у обычного ТЦ. По данным работы [21], газопроницаемость системы «цементный камень — глинистая корка — стальная обойма» в течение длительного времени на несколько порядков выше, чем таковая в отсутствие глинистой корки. В этих условиях РТЦ со значительным расширением способен обеспечить герметичность контакта обсадных труб и породы с цементным кольцом, причем даже при уплотнении глинистой корки в результате ее обезвоживания, когда газопроницаемость контакта РТЦ остается \approx в 1000 раз меньше, чем у обычного ТЦ.

Эти свойства РТЦ на основе оксида Са характеризуют его хорошую тампонирующую способность (определяли на установке УОТС методом Е. М. Соловьева — М. П. Геранина по способности столба цементного раствора пропускать через себя воду при избыточном давлении порядка 0,016 МПа/м). Во время опытов замеряли сначала объем жидкости из отстоя жидкой фазы раствора (фильтрация), которая «ушла» в пласт вследствие превышения порового давления над пластовым (V_1), а затем объем жидкости, вышедшей из пласта при выходе твердой фазы раствора из взвешенного состояния и снижении порового давления ниже пластового (V_2). Установлено, что V_2 ТЦ больше V_1 РТЦ, как и продолжительность фильтрации «в пласт». Фильтрация «из пласта» в раствор обычного ТЦ также идет значительно интенсивней, чем в РТЦ, где она через 3 ч (к началу интенсивного расширения и коагуляции пор гидратными фазами) практически прекращается.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод об эффективности промышленного применения РТЦ на оксидной основе для цементирования скважин в сложных условиях с высокими требованиями к качеству герметизации затрубного пространства.

Облегченные тампонажные растворы

Подъем цементного раствора нормальной плотности (1700—1900 кг/м³) на высоту 2—4 тыс. м при цементировании глубоких скважин обычно вызывает либо недопустимое повышение давления, либо гидроразрыв пластов и интенсивное поглощение раствора, поэтому для цементирования глубоких скважин часто необходимо применять облегченные тампонажные растворы (1300—1650 кг/м³). В МИНХиГП им. Губкина были разработаны три таких раствора: базовый состав ТТЦ — тампонажный трепельный цемент (50 % клинкера, 50 % опоки) для температур 40—80 °С плотностью 1450—1650 кг/м³; ТПТЦ — песчанисто-трепельный цемент (60 % клинкера, 30 % песка, 10 % трепела) для температур 80—130 °С плотностью 1500—1600 кг/м³; ТБТЦ — белитотрепельный цемент (60 % нефелинового шлама, 30 % песка, 10 % трепела) для температур 130—200 °С плотностью 1500—1600 кг/м³ [21].

ТТЦ был с успехом применен при цементировании колонн в Аралсорской скважине и на ряде других ответственных скважин; в последующие годы ТТЦ нашел широкое применение в различных нефтяных районах страны. Для удовлетворения запросов буровых предприятий на такие цементы был увеличен объем их производства, однако оставался нерешенным ряд технологических проблем, касающихся повышения их качества. Основные недостатки тампонажного раствора на основе ТТЦ — отсутствие расширения, сокращение сроков схватывания со временем и низкая ранняя прочность камня при плотности ниже 1500 кг/м³. В связи с этим нами по заданию ПО «Вольскцемент» была проведена работа по усовершенствованию технологии производства ТТЦ со стабильными свойствами — большим расширением, повышенной прочностью

в ранние сроки и с более широким температурным диапазоном применения.

В результате проведения этих работ было установлено, что сокращение сроков схватывания ТТЦ при длительном хранении происходит из-за того, что высокодисперсная опока (в ТТЦ до 60 %) в естественно-влажных условиях способна адсорбировать влагу до 20 % и более, что сильно ухудшает свойства ТТЦ — резко сокращает сроки схватывания и уменьшает прочность. Обычные способы сушки опоки в сушильных барабанах до влажности $W=1\div3\%$ оказались малоэффективными, так как спустя 3—5 сут влажность опоки вновь достигает 15 % и более. В связи с этим нами был разработан метод «химической сушки» опоки — введение в состав ТТЦ оксида кальция в количестве от 3 до 20 % от массы цемента либо в виде негашеной извести CaO , либо в виде хроматного шлама, в котором содержание CaO достигает 40 %.

Указанные добавки, взаимодействуя с атмосферной влагой и постепенно гидратируясь в массе цемента при его хранении с выделением тепла, подсушивают опоку до постоянной влажности $W\approx 3\%$; после затворения цемента водой они придают раствору и камню на его основе свойство расширения; их гидратация прекращается спустя 8—12 ч, когда цементный камень еще «эластичный». Введение в ТТЦ добавок оксида Ca позволяет устранить все его основные недостатки — стабилизировать сроки схватывания, придать ему свойство расширяться, повысить прочность в ранние сроки. Температурный диапазон применения полученных таким образом ОРТЦ (облегченных расширяющихся тампонажных цементов) с добавкой оксида кальция (ОРТЦ-1) — 40—90 °С; с добавкой хроматного шлама (где, кроме $\approx 40\%$ CaO , есть $\approx 30\%$ MgO) — ОРТЦ-3 — до 120 °С.

При проведении исследований ОРТЦ для интервала температур 20—160 °С были изучены их основные технологические свойства: удельная поверхность, растекаемость, водоцементное отношение, показатель фильтрации, плотность, сроки схватывания, прочность при деформациях изгиба и сжатия, время загустевания и расширение. Эти свойства ОРТЦ для каждой партии цементов определялись дважды — сразу после приготовления опытной партии и спустя 1,5—2,5 мес, в течение которых данный ОРТЦ хранился в естественно-влажных условиях при температуре 20 ± 5 °С.

ОРТЦ-1 (табл. 3.49) по своим основным свойствам значительно превосходит обычный ТТЦ; изготавливать ОРТЦ-1 предпочтительнее совместным помолом всех его компонентов, когда достигается хорошая гомогенизация смеси.

Применение в ОРТЦ-1 оксида кальция придает ему очень важное технологическое свойство — делает его способным к расширению. Линейное расширение ОРТЦ-1 через 14 сут составляет 0,6—2,6 %, а при хранении его в открытых мешках — 0,5 %. В целях предотвращения сильного «гашения» извести при хранении ОРТЦ-1 в естественно-влажных условиях и уменьшения при этом его расширения при помолу ОРТЦ нужно обрабатывать специаль-

Технологические свойства ОРТЦ-1

Параметры растворов	ОРТЦ-1		ОРТЦ-2		ТТЦ	
	сразу после приготовления	через 75 сут хранения	сразу после приготовления	через 75 сут хранения	сразу после приготовления	через 75 сут хранения
Удельная поверхность (ПСХ-2), м ² /кг	920	980	1070	1070	912	915
В/Ц	0,80	0,80	0,85	0,90	0,90	0,85
Растекаемость *, см	21,0	18,5	21,0	18,0	19,0	19,0
Плотность, кг/м ³	1510	1510	1560	1570	1600	1600
Сроки схватывания * при 75±3 °С, ч-мин:						
начало	2—32	2—10	2—03	2—10	1—50	0—32
конец	3—00	2—32	3—25	3—50	2—25	0—53
Водоотделение, %	Следы	0,8	2,5	2,4	3,5	8,8
Предел прочности * через 2 сут, МПа:						
при изгибе	2,30	2,10	2,07	2,03 2,20	1,90	1,10
при сжатии	5,83	8,96	6,60	12,60 18,40	3,80	2,30
Время загустевания *, ч-мин:				(через 270 сут)		
без давления	2—30	2—50	3—10	4—10	0—53	0—35
при 90 °С	2—10	2—25	1—45	2—20	0—30	0—25
и 35 МПа						
Расширение, %	2,5	1,5	3	2,5	0	Наблюдалась усадка образцов

* Без замедлителей схватывания.

Состав растворов (в мас. ч)

ТТЦ (помол в дезинтеграторе)	ОРТЦ-1 (помол в шаровой мельнице)	ОРТЦ-2 (помол в дезинтеграторе)
Клинкер 50	Цемент 50	Клинкер 55
Опока 35	Опока ($W=8\div 12\%$) 35	Опока 35
Гипс, % (от массы смеси) 4	Гипс, % (от массы смеси) 4	Известь 15
	Оксид кальция . . . 15	Гипс, % (от массы смеси) 4

ным раствором, содержащим отстойную смолу термической переработки древесины. После высыхания он образует на поверхности частиц цемента, СаО и опоки защитную пленку, нерастворимую в воде, но растворимую в слабощелочной среде. Получаемый таким способом ОРТЦ в течение длительного времени может сохранять свои свойства (в том числе расширение) на первоначальном уровне.

ОРТЦ-1 рекомендуется для применения в диапазоне температур 40—90 °С. Для температур 120—175 °С нами был разработан состав с добавкой хроматного шлама, в состав которого входят ок-

сиды кальция и магния ($\approx 30\text{--}40\%$ каждого). При этом, как и в случае ОРТЦ-1, получается облегченный расширяющийся тампонажный цемент ОРТЦ-3 с расширением более $0,5\%$, температурная граница применения которого увеличивается до 120°C (табл. 3.50). В этой таблице для сравнения приведены свойства ТПЦ.

При введении 20 мас. ч. хроматного шлама в обычные ТТЦ и 35 мас. ч. опоки влажностью $8\text{--}12\%$ получается раствор с хорошей растекаемостью и низким водоотделением. Сроки схватывания ОРТЦ-2 через 2,5 мес хранения в естественно-влажных условиях несколько уменьшаются — с 2 ч 20 мин до 1 ч 52 мин (начало) и с 2 ч 48 мин до 1 ч 49 мин (конец), однако находятся в пределах нормы; прочность образцов цементного камня, полученного на основе ОРТЦ-3, довольно высокая; время загустевания — около 3 ч, что является нормой.

Было установлено, что для ОРТЦ-3 характерно улучшение ряда важнейших свойств, в том числе удлинение сроков схватывания при длительном хранении при отказе от ввода в его состав гипса. При этом улучшается растекаемость, увеличивается время начала схватывания, несколько возрастает водоотделение, но оно находится в пределах допустимого (менее $2,5\%$). Однако главное отличие ОРТЦ-3 от его аналога ТПЦ (табл. 3.50) — линейное расширение $0,6\text{--}1,5\%$. Технологические свойства ОРТЦ-1 и ОРТЦ-3, изготовленных в заводских условиях ПО «Вольскцемент», также значительно лучше таковых для обычного ТТЦ (табл. 3.51) и соответствуют свойствам ОРТЦ, изготовленных в лабораторных условиях (см. табл. 3.49 и 3.50).

Проведенные исследования и испытания позволили разработать Проект технических условий на портландцемент тампонажный облегченный расширяющийся, в котором определены составы и диапазон применения ОРТЦ-1 и ОРТЦ-3, уточнены требования к исходным материалам и конечным продуктам, определены методы их испытаний и т. д. Изготовление ОРТЦ-1 и ОРТЦ-3 базируется на существующей технике и технологии; расход вяжущего на приготовление 1 м^3 облегченного раствора составляет $600\text{--}800\text{ кг/м}^3$ (для обычных цементов $1200\text{--}1300\text{ кг/м}^3$). Экономия от применения растворов типа ОРТЦ составляет около 10 руб. на 1 т только за счет уменьшения расхода цемента на приготовление раствора (без учета экономии вследствие упрощения технологии — одноступенчатое цементирование вместо двухступенчатого, снижение аварийности, экономии на замедлителях и пр.).

Облегченные расширяющиеся тампонажные растворы с оксидом кальция могут быть также приготовлены на основе расширяющегося хлорсиликатного клинкера с добавкой $10\text{--}25\%$ опоки или $10\text{--}15\%$ бентонитовой глины (до получения тампонажной смеси с отношением $\text{CaO}_{\text{св}}/\text{SiO}_{2\text{доб}} = 1$ или 2 в расчете на образование ГСК типа CSH или $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$, табл. 3.52). Свойства таких ОРТЦ соответствуют свойствам обычных облегченных цементов; наличие же $14\text{--}43\%$ расширения камня при сохранении его

Технологические свойства облегченного расширяющегося тампонажного раствора ОРТЦ-3

Технологические свойства	ОРТЦ-3 сразу после приготовления				ОРТЦ-3 через 7,5 сут хранения в естественно-влажных условиях			ТПТЦ сразу после пригото- вления	
	Номер раствора				Номер раствора				
	1	2	3	4	1	2	3		
Удельная поверхность (ПСХ-2), м ² /кг	773	923	744	791	794	923	744	450	
В/Ц	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
Растекаемость, см	24,0	22,0	23,5	25,0	17,8—21,0	25,0	25,0	21,0	
Плотность, кг/м ³	1640	1650	1570	1500	1550	1600	1570	1560	
Сроки схватывания при 75±3 °С, ч-мин:									
начало	2—20	2—44	2—10	3—21	1—52	3—00	2—45	2—20	
конец	2—48	3—10	3—48	3—41	1—49	3—32	4—35	3—15	
Водоотделение, %	Следы	2	2	6	0—1,2	2,4	2,4	0,4—0,8	
Предел прочности через 2 сут (75 °С), МПа									
при изгибе	1,48	1,25	1,58	1,50	1,40	1,46	1,21	—	
при сжатии	5,50	4,85	3,86	1,93	5,30	5,24	2,93	9,8	17,2
Время загустевания при 120 °С, ч-мин	3—00	2—40	2—40	5—20	3—10	2—50	3—10	2—40	1—30
Линейное расширение, %	0,8	0,6	1,5	0,8	0,6	0,6	1,4	0	0

Примечания. 1. Составы растворов (мас. ч): 1 — цемент 50, опока ($W=8\pm 12\%$) 35, хроматный шлам 20; гипс 4 %; 2 — клинкер 50, опока ($W=3\%$) 35, хроматный шлам 20; 3 — клинкер 50, опока ($W=8\pm 12\%$) 35, хроматный шлам 20; 4 — клинкер 50, опока ($W=8\pm 12\%$) 17,5, ферропиль 17,5, хроматный шлам 20, гипс 4 % от массы смеси; ТПТЦ — клинкер 60, опока 10. 2. Свойства растворов определялись без введения замедлителей схватывания. 3. Предел прочности ТПТЦ определялся при 160 °С и 80 МПа через 2 и 90 сут соответственно. 4. Время загустевания определялось при 60 МПа и 110 и 130 °С соответственно.

Технологические свойства ТТЦ и облегченных расширяющихся тампонажных цементов ОРТЦ-1 и ОРТЦ-3 заводского приготовления

Свойства цемента и раствора ($B/C = 0,8$)	ТЗЦ	ОРТЦ-1	ОРТЦ-3
Удельная поверхность (ПСХ), m^2/kg	912	1070	744
Остаток на сите 008, %	13	5,4	13,8
Растекаемость, см	22—25	18—25	23,5—25
Плотность, kg/m^3	1550	1560	1570
Сроки схватывания при температуре 75 °С, ч—мин:			
начало	0—20/0—33	2—00/2—10	2—10/1—30
конец	0—57/0—48	3—25/3—00	3—48/4—35
Прочность через 2 сут, МПа:			
на изгиб	1,59/1,10	1,79/2,03	1,58/1,21
на сжатие	2,3	1,26	2,93
Время загустевания при 75 °С, ч—мин	0—30/0—35	1—35/4—10	1—40/3—00
Расширение, %	0	3	1,6
Водоотделение, %	0,2/8,8	3,5/2,4	2,0/2,4

Примечания: 1. В числителе — данные испытаний свежеприготовленного ТТЦ, в знаменателе — то же, через 45 сут открытого хранения.

2. Состав растворов (мас. ч.): ТТЦ — клинкер (50), опока (50), гипс 4 % (от массы смеси); ОРТЦ-1 — клинкер (55), опока (35), CaO (15), гипс 4 % (от массы смеси); ОРТЦ-3 — клинкер (50), опока (35), хроматный шлам (20), гипс 4 % (от массы смеси).

сплошности делает такие ОРТЦ незаменимыми для применения в сложных условиях цементирования, где предъявляются особые требования к обеспечению герметичности затрубного пространства.

Другой разновидностью облегченного расширяющегося тампонажного раствора является разработанный нами совместно с Актюбинским отделением КазНИГРИ бесклинкерный известково-кремнеземистый раствор на базе крупнотоннажных отходов промышленности. В состав этого раствора, кроме извести (45—50 мас. ч), как источник кремнезема входит содержащий 88—95 % SiO_2 отход суперфосфатного производства (45—50 % для получения отношения $CaO/SiO_2 \approx 1$), а для регулирования сроков схватывания как источник $CaSO_4$ (76—86 % $CaSO_4$, до 2,5 % MgO) — отход производства серной кислоты (5—10 %).

Указанная смесь извести, кремнезема и гипса позволяет получить на ее основе минерализованный тампонажный раствор плотностью 1280—1350 kg/m^3 для температур до 160 °С. Твердение этого раствора обусловлено прямым синтезом низкоосновных ГСК группы $C_6S_6H-C_2SH-C_4S_5H_5-CSH(B)-C_5S_2H-C_6S_3H-C_2SH(C)$ из смеси известь — кремнезем с $C/S \sim 1$ в гидротермальных условиях; расширение — наличием портландита CH (при $t=40 \div 120$ °С) и брусита MH (при $t=120 \div 160$ °С); низкая плотность раствора удачно сочетается с его сравнительно высокой прочностью в ранние сроки твердения. Применение для его изготовления дешевых и недефицитных промышленных отходов с полным отказом от цемента как такового позволяет снизить его стоимость

Технологические свойства облепченного расширяющегося алинитового цемента с избыточной $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в клинкере

Облегчающая добавка	Содержание СаО _{своб} в клинкере, %	Удельная поверхность (ПСХ-4), м²/кг	В/Т	Плотность раствора, кг/м³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин при температуре				Предел прочности, МПа						Максимальное расширение через 24 ч с момента затворения, %, при	
						22° С		75° С		на сжатие			на изгиб				
						начало	конец	начало	конец	2 сут	7 сут	28 сут	2 сут	7 сут	28 сут	22° С	75° С
—	22,72	424	0,50	1750	21	2—10	4—15	0—85	1—15	$\frac{5,1}{11,4}$	$\frac{13,4}{14,7}$	$\frac{16,7}{16,4}$	$\frac{1,0}{1,6}$	$\frac{2,1}{1,64}$	$\frac{2,2}{2,1}$	43,90	42,80
Опока, C/S=2	22,72	424	0,55	1660	18	2—16	3—30	0—35	1—20	$\frac{5,60}{2,46}$	$\frac{13,0}{2,67}$	$\frac{18,5}{2,75}$	$\frac{1,20}{2,75}$	$\frac{1,60}{2,20}$	$\frac{2,10}{2,46}$	26,10	24,20
Опока, C/S=1	22,72	424	0,70	1570	21	2—50	5—15	0—55	1—45	$\frac{3,0}{16,6}$	$\frac{9,2}{17,9}$	$\frac{18,2}{18,5}$	$\frac{6,0}{1,44}$	$\frac{1,2}{1,62}$	$\frac{1,80}{1,85}$	16,90	14,20
Опока, C/S=1	26,04	354	$\frac{0,60}{0,65}$	$\frac{1640}{1580}$	$\frac{18}{18}$	1—45	3—05	0—45	1—35	$\frac{5,0}{11,4}$	$\frac{12,4}{14,4}$	$\frac{23,4}{16,4}$	$\frac{0,85}{1,64}$	$\frac{1,5}{1,6}$	$\frac{1,7}{1,74}$	24,40	22,20
Бентонитовая глина, C/S=2	22,72	424	0,70	1650	19	2—20	3—45	1—20	2—15	$\frac{3,7}{16,8}$	$\frac{7,6}{20,2}$	$\frac{11,6}{22,0}$	$\frac{0,62}{2,2}$	$\frac{1,44}{2,6}$	$\frac{1,8}{3,4}$	25,40	23,80

Примечание. В числителе — пределы прочности при 22 °С, в знаменателе — то же, при 75 °С (для бентонитовой глины — при 90 °С).

и открывает перспективы для его широкого промышленного использования.

Облегченный расширяющийся термосолестойкий тампонажный раствор для цементирования глубоких и сверхглубоких скважин в сложных условиях солевой гидротермии NaCl и MgCl_2 при температурах до 200°C на основе цемента (вяжущее), хроматного шлама (источник CaO и MgO) и зол ТЭЦ (облегчающая добавка плотностью 2050 кг/м^3 с $55\text{--}56\%$ SiO_2 , $3\text{--}4\%$ CaO , $26\text{--}27\%$ Al_2O_3 , $1\text{--}2\%$ MgO , $4\text{--}5\%$ Fe_2O_3 и $2\text{--}3\%$ SO_4^{2-}) был разработан нами совместно с Н. Х. Каримовым (АО КазНИГРИ).

Зола ТЭЦ — крупнотоннажный отход; близкая по гранулометрическому составу к цементу, она не требует помола и сушки. Сочетание «кислой» золы ТЭЦ и «основного» хроматного шлама, в состав которого, кроме $\sim 30\text{--}40\%$ CaO и $\sim 30\%$ MgO , входят $\sim 4\%$ SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 7% Fe_2O_3 и 5% Cr_2O_5 , позволяет при затворении растворами NaCl и MgCl_2 получить облегченное термосолестойкое вяжущее, камень на основе которого состоит из алюминизированных тоберморитов — гидрогранатов Ca типа CaS_2H_2 и $\text{C}_3\text{AS}_{0,5}\text{H}_5$, Mg — $\text{M}_3\text{A}\cdot\text{S}_{0,5}\text{H}_5$ и $\text{M}_3\text{A}\cdot\text{S}_3\text{H}_4$, ГСМ типа $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$ и ОХМ типа $\text{M}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, максимально устойчивых в этих условиях. В качестве интенсификатора твердения раствора при $20\text{--}120^\circ\text{C}$ в него вводят до 50% силикатного цемента для соответствующих температур применения (табл. 3.53).

Из табл. 3.53 видно, что цементно-зольные смеси характеризуются высокой механической прочностью, которая увеличивается с возрастанием температуры до 200°C и давления до 20 МПа . Камень на основе этих смесей имеет хорошее сцепление с металлом и с хемогенно-терригенными породами, слагающими стенки скважины, и очень низкую газопроницаемость ($\sim 0,05\cdot 10^{-15}\text{ м}^2$).

При добавке к цементно-зольным смесям хроматного шлама (оптимальная добавка 20 мас. ч.) получают расширяющиеся облегченные термосолестойкие тампонажные цементы с линейным расширением при 120°C и давлении 30 МПа до 3% , максимум которого приходится на 12 ч с момента затворения, т. е. в начальный период гидратации. При температурах ниже 120°C линейное расширение уменьшается пропорционально снижению температуры, при этом период расширения соответственно увеличивается: при 50°C максимум расширения 2% достигается через $7\text{--}10\text{ сут}$, а при 22°C максимум расширения $0,7\%$ — через $28\text{--}30\text{ сут}$.

Оптимальные составы тампонажных смесей (например, цемент 50 , зола 50 и шлам 20 мас. ч.) являются стойкими в концентрированных солевых средах NaCl и MgCl_2 при температурах до 120°C . Такие тампонажные смеси доставляются в готовом виде на буровые или приготавливаются непосредственно на буровых дезинтеграторным способом, который обеспечивает более равномерное перемешивание компонентов и повышает механическую прочность цементного камня на $40\text{--}60\%$ по сравнению с общепринятыми способами приготовления тампонажных смесей на цементных заводах или на буровых предприятиях.

Технологические свойства облепченных термосолестойких цементно-зольных тампонажных цементов с добавкой хроматного шлама

Состав тампонажной смеси					Плотность раствора, кг/м³	Растекаемость, см	Условия твердения		Среда твердения (насыщенный при 20° С водный раствор)	Предел прочности при сжатии, МПа, через				
Цемент, мас. ч.	Зола ТЭЦ, мас. ч.	Хроматный шлам, мас. ч.	Жидкость затворения, мас. ч.				Давление, МПа	Температура, °С		2 сут	7 сут	28 сут	180 сут	330 сут
			вода	30%-ный раствор NaCl										
50	50	—	65	—	1500	23,5	0,1	22	NaCl	2,0	3,7	8,60	9,4	11,3
50	50	—	—	65	1690	24,0			1,8	4,2	7,2	9,7	13,0	
50	50	—	65	—	1500	23,5			MgCl₂	1,7	3,5	7,3	8,6	9,7
50	50	—	—	65	1620	24,0				1,5	3,3	6,9	9,0	10,7
50	50	20	65	—	1530	24,0			NaCl	2,1	4,5	9,6	13,5	15,7
50	50	20	—	65	1650	24,0				1,8	4,3	8,7	13,2	15,0
50	50	20	65	—	1530	24,0			MgCl₂	2,0	4,0	8,5	10,5	11,5
50	50	20	—	65	1650	24,0				1,8	3,8	8,0	9,7	11,0
50	50	20	65	—	1530	24,0			0,1	75	NaCl	9,5	11,5	13,5
50	50	20	—	65	1650	24,0	9,3	11,0			12,7	18,1	18,7	
50	50	20	65	—	1530	24,0	MgCl₂	9,3			11,0	11,5	13,5	13,0
50	50	20	—	65	1650	24,0		9,2			10,7	11,0	12,5	12,0
50	50	20	65	—	1530	24,0	30,0	120	NaCl	15,0	19,5	24,5	22,3	—
50	50	20	—	65	1650	24,0			11,5	12,5	14,5	14,0	—	

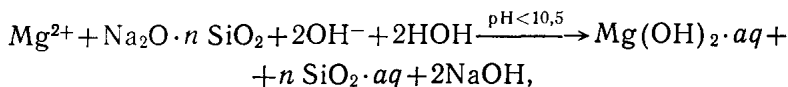
Опыт цементирования ими обсадных колонн в 20 скважинах, пробуренных и бурящихся в сложных геологических условиях Западного Казахстана, и наблюдения за скважинами в течение нескольких лет говорят о том, что характерных для данного региона аварий с колоннами и заколонных газопроявлений не наблюдается. Это позволяет считать, что применение разработанных облегченных расширяющихся термосолестойких минерализованных тампонажных растворов в условиях Западного Казахстана экономически эффективно.

Пеноцементные тампонажные растворы

Высокотемпературная модификация супероблегченного минерализованного пеноцементного тампонажного раствора типа аэротам была разработана нами с учетом опыта работ по низкотемпературным пеноцементам применительно к цементированию различных «горячих» скважин в условиях низких пластовых давлений и поглощений для интервала температур от 20 до 160 °С и наличия солевой агрессии; при этом была поставлена задача получения комплексно стабилизированного раствора на основе дешевых и широко распространенных ингредиентов. Исследования влияния роли компонентов такого раствора на его свойства показали, что в качестве вяжущего можно использовать стандартные тампонажные портландцементы и цементные смеси, выпускаемые промышленностью для тех или иных температурных условий применения, — базовые тампонажные портландцементы для «горячих» скважин, специальные вяжущие типа ОЦГ, ШПЦС, солестойкий цемент по ГОСТ 1581—78, аллиитовый (хлоркальциевый) цемент, строительные высокомарочные портландцементы М-600 и М-700.

Для затворнения вяжущего лучше всего использовать минерализованную или морскую воду с $B/C=0,45 \div 0,70$, большим содержанием ионов Mg (более 2—3 г/л) и с ионным составом, аналогичным пластовой воде.

Затворнение вяжущего минерализованной жидкостью обеспечивает эффективность его применения для цементирования технических и эксплуатационных колонн при бурении на солевые и подсолевые отложения и при наличии агрессии минерализованными пластовыми водами с повышенным содержанием ионов магния. При этом наиболее опасная по отношению к цементному камню соль $MgCl_2$, диссоциированная в воде на ионы Mg^{2+} и Cl^- , нейтрализуется вводимыми щелочью с жидким стеклом:



в результате чего ион Mg^{2+} связывается в гидроксид $Mg(OH)_2 \times aq$ и выпадает в осадок в виде гелеобразной массы, коагулирующей поры.

В качестве жидкого эмульгатора лучше всего использовать коллоидные поверхностно-активные вещества — пенообразователи, эффективно вспенивающие используемую жидкость затворения (кратность двухфазной пены должна быть не менее 5—6). Для минерализованных сред затворения с $\text{pH}=6\div 7$ и более рекомендуется применять анионоактивные и неионогенные ПАВ и их смеси; применяемые ПАВ должны быть термостойкими. Количество вводимого жидкого эмульгатора определяется его активностью, составом, количеством жидкости затворения, твердой фазы и других компонентов раствора.

В качестве твердого эмульгатора — стабилизатора пены — можно использовать высокодисперсные природные или синтетические порошки глинозема, мел, тальк, аэросил и другие, обладающие высокоразвитой активной поверхностью по отношению к пузырькам воздуха и полярным радикалам ПАВ. Можно применять различные (в том числе стойкие) глинопорошки, трепел или опоку, если они не входят в состав твердой фазы вяжущего (например, добавка трепела или опоки есть в ОЦГ, ТТЦ и т. п.). Количество твердого эмульгатора определяется его влиянием на стабильность пены и на основные свойства раствора и камня: малое его количество не будет способствовать стабилизации пузырьков воздуха, а чрезмерное количество снизит прочностные свойства камня. Оптимальное содержание подбирается в лаборатории опытным путем и находится в пределах 2,5—12,5 % от массы цемента.

В качестве кольмататора проницаемых пор можно применять различные вещества, способные к полимеризационному твердению в конкретных твердожидкостных и температурных условиях нахождения цементного камня в скважине; желательно, чтобы они были химически активными по отношению к компонентам цементного раствора. Хороший эффект дают, например, натриевое или калиевое жидкое стекло, кремнийорганические жидкости, казеиновый порошок и др.; их оптимальное количество подбирается опытным путем и определяется совокупностью их кольматирующей способности и положительного влияния на другие свойства раствора и камня; обычно оно составляет 1,0—3,5 %. При взаимодействии жидкого стекла с минерализованной средой затворения в осадок выпадает гель кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot aq$, что способствует дополнительной кольматации пор в цементном камне и проницаемых каналов в растворе. Таким способом можно снизить коэффициент проницаемости раствора в 2—3 раза, что приводит к повышению его тампонирующей способности и, как следствие, к уменьшению межпластовых перетоков флюидов.

Для регулирования пено- и структурообразования в раствор вводят NaOH или KOH ; при введении их в количестве 0,25—2,5 % они увеличивают дисперсность пены, количество осажженного $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot aq$, сроки схватывания раствора и прочность пеноцементного камня. Дополнительно в раствор могут быть введены эффективные замедлители сроков схватывания типа КССБ, КСДБ,

гипана и др.; их оптимальное количество подбирается опытным путем. Действие данных ингредиентов раствора многофункционально: так, введение щелочи также способствует смягчению минерализованной жидкости затворения, повышению кратности и стабильности пены и дисперсности пузырьков; жидкое стекло при взаимодействии с силикатными составляющими раствора и камня полимеризуется с образованием поликремниевой кислоты, что приводит к снижению проницаемости раствора и камня, а также повышению тампонирующей способности раствора и водотермостойкости камня. При взаимодействии жидкого стекла с радикалом $[\text{CO}_3]^{2-}$ дополнительно упрочняется цементный камень; при температуре 120 °С и выше в присутствии СН и МН образуются устойчивые ГСК типа CSH и ГСМ типа $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$, повышающие термосолейстойкость камня.

Полученные при оптимальных соотношениях ингредиентов пеноцементные растворы обладают необходимой подвижностью, а затвердевший камень плотностью 700—1600 кг/м³ имеет большую прочность, чем известные облегченные растворы равной плотности. Прочность пеноцементного камня плотностью 1080 кг/м³ примерно равна прочности камня из облегченного цементного раствора типа ТТЦ или прочности гельцемента плотностью 1440 кг/м³. Прочность пеноцементного камня высокотемпературного тампонажного раствора типа азотам при изгибе через 2 сут составляет 1,2—1,7 МПа, через 28 сут — 2,2—6,4 МПа; водопроницаемость пеноцементного камня благодаря защитному полимерному слою в оболочке пузырьков (см. рис. 3.5, е) очень низкая; так, через 2 сут она составляет $(1,8—6,5) \cdot 10^{-15}$ м², через 28 сут $(0,4—1,6) \cdot 10^{-15}$ м². Камень — термо- и коррозиестойкий при твердении в одноименной минерализованной жидкости затворения при температурах 90, 120 и 160 °С, коэффициент термостойкости и коррозионной стойкости по истечении 180 сут твердения составляет 1,0—1,15 (табл. 3.54).

При промышленном применении тампажных пеноцементов большой практический интерес представляет определение плотности их в зависимости от давления и глубины скважины. Такие работы ранее были проведены для азириванных систем [26 и др.]. Для пеноцементов они были впервые сделаны В. В. Бондаренко (ВНИИБТ) при участии автора с учетом следующих ограничений: рассматривается двухфазная система газ — жидкость, в которой по мере движения к забою массовое соотношение газа и жидкости практически не меняется, растворимость газа в жидкой и твердой фазах минимальна, газовые пузырьки непрерывно и однородно диспергированы в объеме раствора, во время закачки и продавки раствора в скважину опережение газовой фазы по отношению к жидкой исключено, стабильность раствора во время ОЗЦ высокая (т. е. газовая фаза в атмосферу не выделяется).

Обозначив объемное содержание газа (воздуха) в единице объема системы через φ , имеем при атмосферном давлении p_0 на устье скважины в единице объема системы $(1-\varphi)$ частей жидкой

Технологические свойства минерализованных супероблегченных пеноцементных

Содержание компонентов

Вязущее	Жидкость затворения	Жидкий эмульгатор	Твердый эмульгатор	Кольмататор пор
Кувасай-ский ТЦ 100	Соленая озерная вода 50	Сульфонол «Айна» 0,8	Бентонитовый глино-порошок 5	Жидкое стекло 1
Карадаг-ский ТЦ 100	Морская вода 50	Сульфонол 1,0	Нефтеабад-ская глина 5	Казеин 2
Кувасай-ский ТЦ 100	Пластовая со-леная вода 55	Сульфонол 1,0	Бентонито-вый глино-порошок 5	Жидкое стекло 1
Новотроиц-кий ТЦ 100	Пресная ка-нальная вода 55	Сульфонол 1,0	Бентонито-вый глино-порошок 2,5	Жидкое стекло 1
Карадаг-ский ТЦ 100	Морская вода 50	Сульфонол 1,0	Бентонито-вая глина 3	Казеин 1
ОЦГ 100	Соленая вода 70	Сульфонол 2,0	Нефтеабад-ская глина 7	Жидкое стек-ло 2,5
ШПЦС-120 100	Морская вода 45	Термостой-кий ПАВ 0,5	То же, 10	Жидкое стекло 3

Примечание. В числителе — начало схватывания, в знаменателе — конец.

Таблица 3.54

тампонажных растворов

раствора, мас. ч		Плотность при атмосферном давлении, кг/м³	Растекаемость, см	Температура твердения, °С	Сроки схватывания, ч-мин
Регулятор пено- и структурообразования	Прочие добавки				
NaOH 0,5	—	900—1000	16—17	50	$\frac{2-00}{2-50}$
NaOH 0,5	—	1200—1280	18	40	$\frac{2-40}{3-40}$
NaOH 1,1	—	1200—1500	16—18	50	$\frac{3-10}{4-10}$
—	КССБ-2 (замедлитель схватывания) 0,4	1730 (не вспенен)	25	75	$\frac{3-30}{4-00}$
NaOH 1,0	—	1200	18	40	$\frac{2-40}{3-40}$
				90	$\frac{2-10}{3-15}$
KOH 0,5	—	700	17	90	$\frac{2-50}{4-00}$
				120	$\frac{2-30}{4-00}$
KOH 2,5	—	890	17	120	$\frac{4-00}{6-20}$
				160	$\frac{3-40}{5-30}$

фазы. Умножив обе части на плотности жидкости (в данном случае плотность цементного раствора) $\rho_{\text{ц}}$ и газа ρ_0 , получим плотность газированной системы при p_0 :

$$\rho_{a0} = (1 - \varphi) \rho_{\text{ц}} + \varphi \rho_{\text{в}}. \quad (3.1)$$

Изменение объема газовой фазы при увеличении всестороннего давления сжатия подчиняется закону Бойля—Мариотта. При том, что массовое содержание газа во всем объеме столба системы постоянно, объем газа при фиксированном давлении p на некоторой глубине L уменьшится до $\varphi p_0/p$, а объем системы станет $(1 - \varphi) + \varphi p_0/p$. Разделив плотность системы на ее объем, получим плотность аэрированной смеси ρ_a в зависимости от p :

$$\rho_a = \frac{(1 - \varphi) \rho_{\text{ц}} + \varphi \rho_{\text{в}}}{(1 - \varphi) + \varphi (p_0/p)}. \quad (3.2)$$

Уравнение изменения давления системы для бесконечно тонкого слоя dL будет

$$dP = \rho_a g dL = \frac{(1 - \varphi) \rho_{\text{ц}} + \varphi \rho_{\text{в}}}{(1 - \varphi) + \varphi (p_0/p)} g dL. \quad (3.3)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$\left(g \rho_{\text{ц}} + \frac{\varphi \rho_{\text{в}} g}{1 - \varphi} \right) L = p - p_0 + p_0 \frac{\varphi}{1 - \varphi} \ln \frac{p}{p_0}. \quad (3.4)$$

Отсюда

$$L = \frac{1}{\rho_{\text{ц}} g + \frac{\varphi \rho_{\text{в}} g}{1 - \varphi}} \left(p - p_0 + p_0 \frac{\varphi}{1 - \varphi} \ln \frac{p}{p_0} \right). \quad (3.5)$$

Обозначив $\varphi/(1 - \varphi)$ через a (степень или коэффициент аэрации), получим

$$L = \frac{1}{\rho_{\text{ц}} g + a \rho_{\text{в}} g} \left(p - p_0 + p_0 a \ln \frac{p}{p_0} \right). \quad (3.6)$$

С учетом влияния температуры в скважине \bar{T} , сверхсжимаемости газа z на некоторой глубине L , z_0 при атмосферном давлении и коэффициента растворимости газовой фазы в жидкой k , уравнение (3.6) примет вид

$$L = \frac{1}{(\rho_{\text{ц}} + a \rho_{\text{в}}) g} \left[(1 - k) (p - p_0) + p_0 a \frac{z \bar{T}}{z_0 \bar{T}_0} \ln \frac{p}{p_0} \right]. \quad (3.7)$$

Формула (3.2) с учетом $\varphi/(1 - \varphi) = a$ примет вид

$$\rho_a = \frac{\rho_{\text{ц}} + a \rho_{\text{в}}}{1 + \frac{a p_0}{p}}. \quad (3.8)$$

Используя эту формулу, можно рассчитать плотность пеноцементного раствора при фиксированных давлениях p ; распределение давлений в скважине в статических условиях по глубине L

можно определить по формуле (3.7). Используя данные работы [26], запишем формулу (3.8) с учетом \bar{T} , z , z^0 и k , в виде

$$\rho_a = \frac{\rho_{ц} + a\rho_{в}}{1 + \frac{(a - kp)\rho_0 z \bar{T}}{\rho z_0 \bar{T}_0}}. \quad (3.9)$$

Используя эту формулу, можно с учетом перечисленных допущений легко вычислить плотность пеноцементного раствора при фиксированных p . На ρ_a и L может влиять растворимость газа в жидкой фазе раствора. Чем выше растворимость газа в жидкости, тем меньше можно снизить ее плотность при прочих равных условиях. Коэффициент растворимости в воде по сравнению с другими газами и смесями, пригодными для газирования буровых и тампонажных растворов, самый малый у воздуха и азота; аэрировать тампонажные растворы рекомендуется пузырьками воздуха. Растворимость газов в воде зависит от давления и температуры, а также от наличия в ней растворенных солей и щелочей, т. е. от степени ее минерализации. В зависимости от давления воздух растворяется в воде согласно закону Генри

$$q_r = k q_{ж} p, \quad (3.10)$$

где q_r , $q_{ж}$ — объемное количество соответственно растворенного газа и жидкости, m^3 ; p — парциальное давление, Па; k — коэффициент растворимости, Pa^{-1} (для воздуха и пресной воды при $20^\circ C$ $k \approx 0,018$; для минерализованной воды $k = 0,012 \div 0,014$, согласно Гейману и Мусинову, т. е. растворенные электролиты существенно влияют на коэффициент растворимости воздуха в воде, снижая его). Именно это наблюдается в случае применения минерализованных сред затворения для цементов типа азотам. Для определения коэффициента растворимости $k_{в\text{озд}}$ в пресной воде в зависимости от температуры используем эмпирическую формулу из [26]:

$$k = 0,011 + 0,012 \left(3,73 - \frac{T}{100} \right)^{2,33}. \quad (3.11)$$

Подставляя значения \bar{T} от 273 до $373^\circ C$, получаем гиперболическую кривую $k = f(\bar{T})$, которой можно пользоваться для практических расчетов.

Пример расчета. Исходные данные: $\rho_{ц} = 1780 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{в} = 1,29 \text{ кг/м}^3$; $a = 10$; $p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (атмосферное давление); $T_0 = 273 \text{ К}$; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; $z = z_0 = 1$ (для воздуха).

Для произвольно выбранного $p = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $\bar{T} = 295 \text{ К}$ имеем $k = 0,0178$. По формуле (3.9)

$$\rho_{a_1} = \frac{1780 + 10 \cdot 1,29}{1 + \frac{(10 - 0,0178 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^5) 1 \cdot 10^5 \cdot 295 \cdot 1}{273 \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^5}} = 570 \text{ кг/м}^3.$$

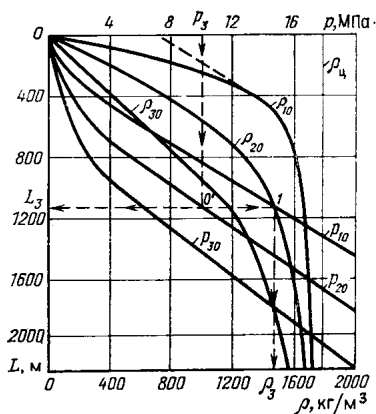


Рис. 3.10. Номограмма для определения плотности и давления пеноцементного раствора с глубиной в статических условиях при постоянных расходах жидкой и газовой фаз ($a=10, 20, 30$)

Значение L_1 определялось по формуле (3.7):

$$L_1 = \frac{1}{(1780 + 10 \cdot 1,29) 9,81} \left[(1 - 0,0178) (5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5) + 1 \cdot 10^5 \cdot 10 \frac{1,295}{1,273} \ln \frac{5 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right] \approx 120 \text{ м.}$$

Аналогичные действия проводим, задавшись $p=10 \cdot 10^5$ Па, $T=300$ К, и получим: $k=0,0165$.

В результате таких расчетов при различных значениях p , k и a были получены искомые значения p_0 и p , по которым была построена номограмма $p=f_1(L)$ и $p=f_2(L)$ для определения плотности и давления пеноцементного раствора при той или иной глубине скважины (рис. 3.10). Например, задавшись значением p_3 при $a=20$, проводим перпендикуляр до пересечения с кривой p_{20} . Проведя горизонтальную линию, получим значение L_3 , т. е. глубину, на которой давление p_3 , и точку I на пересечении с кривой p_{20} . Затем проводим из точки I перпендикуляр до пересечения с осью p и получаем значение плотности p_3 на глубине L_3 . Такие определения по номограмме можно делать для значений степени аэрации $a=10, 20$ и 30 с точностью, вполне достаточной для практических целей.

Высокотемпературные минерализованные пеноцементные растворы типа аэротам успешно прошли опытно-промышленные испытания при цементировании скважин на площадях ПО «Туркменнефть» и НКГРЭ Управления Геологии Туркменской ССР и рекомендованы к широкому промышленному применению.

Дисперсно-армированные тампонажные растворы с улучшенными прочностными и деформационными свойствами

Способность цементного камня в условиях его сложноподвижного состояния в скважине в течение длительного времени противостоять действию переменных по величине и знаку нагрузок с сохранением сплошности (целостности) и непроницаемости цементного кольца в затрубном пространстве — залог надежного и качественного разобщения пластов и создания благоприятных условий для работы обсадных колонн скважин, пробуренных в сложных геолого-технических условиях.

В процессе строительства скважины и ее эксплуатации вообще довольно часто нарушается герметичность затрубного пространства вследствие растрескивания или разрушения цементного кольца, что приводит к газоводонефтепроявлениям и межпластовым перетокам [32].

Камень на основе стандартных тампонажных цементах как основной конструкционный материал, применяемый для крепления нефтяных и газовых скважин, имеет много положительных свойств, но в то же время не лишен ряда весьма существенных недостатков. К их числу относятся малая прочность цементного камня при растяжении (прочность цементного камня при растяжении обычно в 10—20 раз меньше его прочности при сжатии), малая деформативность (в частности, растяжимость) и низкая трещиностойкость. Вместе с тем в процессе строительства скважин, особенно в сложных условиях, возникают такие технологические ситуации, когда прочность цементного камня при растяжении (изгибе) и его деформативная способность и трещиностойкость имеют особое значение; в этих случаях растягивающие напряжения в цементном кольце могут превышать предел прочности камня на растяжение [31]:

при взаимодействии цементного кольца с обсадной колонной, находящейся под действием избыточного наружного давления;

при взаимодействии цементного кольца с колонной обсадных труб, находящейся под действием избыточного внутреннего давления (опрессовка на герметичность, гидроразрывы пластов, цементирование под давлением, эксплуатация газовых скважин, нагнетание воды или газа в пласты и т. д.);

при взаимодействии цементного кольца с колонной обсадных труб в условиях резкого изменения температурных условий в скважине;

при сильных динамических ударных нагрузках на цементное кольцо (работа бурильного инструмента в колонне, перфорационные работы и т. д.).

Применение высокопрочных тампонажных материалов с высоким модулем упругости предпочтительно и с точки зрения увеличения поддерживающей роли цементного кольца и повышения несущей способности обсадных труб; наиболее эффективно использовать такие материалы следует при цементировании нижней части обсадных колонн. Достаточно простые, с высокой деформативной способностью тампонажные материалы должны быть особенно эффективны и в условиях постоянно меняющихся давлений и температур (например, на ПХГ).

Недостаточная прочность цементного камня при растяжении (изгибе), его низкая деформативная способность и трещиностойкость в этих условиях — основные причины нарушения целостности цементного кольца и, как следствие, нарушения герметичности затрубного пространства со всеми вытекающими последствиями.

Относительно необходимой величины прочности цементного камня при растяжении единого мнения не существует, что обусловлено многообразием геолого-технических условий и функций, которые выполняет цементная оболочка в условиях скважины. Анализ различных технологических ситуаций в скважине, выполненный по известным данным, позволяет сделать вывод о том, что для гарантированного обеспечения целостности цементного кольца и создания необходимого коэффициента запаса прочности существующая прочность цементного кольца при растяжении должна быть увеличена в 1,5—2,5 раза [3, 4, 31].

Естественно, повышение прочности на растяжение (изгиб) цементного камня не должно ухудшать технологические свойства раствора и камня на его основе; упругопластичные свойства такого камня (модуль упругости), в зависимости от условий цементирования, могут значительно изменяться и отличаться от обычных более чем на порядок.

В данном разделе работы представлены основные результаты исследований в области создания дисперсно-армированных тампонажных растворов с повышенными прочностью (в первую очередь при растяжении), деформативной способностью и трещиностойкостью для цементирования скважин в сложных условиях. При создании таких растворов был использован принцип композиции, когда конечные свойства материала являются совокупностью матрицы (цементного камня) и наполнителя (армирующих волокон).

Существуют два основных способа получения таких композиций — «механическое» армирование, когда в твердеющую систему вводят извне готовые волокна (асбест, проволока, стекловолокно и пр.), и «самоармирование», когда армирующие волокна КИТ (кристаллохимические интенсификаторы твердения) возникают в самой цементной матрице в результате направленного на получение волокнистых кристаллов гидратов подбора состава твердой и жидкой фаз применительно к конкретным условиям твердения. Последний способ предпочтительнее, так как возникающие во всем объеме раствора и равномерно распределенные в нем армирующие кристаллы КИТ волокнистого (нитевидный, вискерный) габитуса предельно стабильны, обладают способностью к срастанию и эпитаксии и поэтому высокой адгезией с матрицей, вследствие чего их высокая прочность на растяжение используется в композиции наиболее полно.

Работы по созданию цементных композиций проводятся нами с 1966 г. [3, 4, 11, 24 и др.]. Мы исходили из того, что основной элемент композиции, определяющий ее отличие от матрицы, — армирующий компонент. Высокие прочностные и деформационные свойства армирующих волокон и прочность их сцепления с матрицей (она должна быть не ниже прочности на разрыв самой матрицы) определяют степень улучшения прочности на разрыв композиции в целом. Базируясь на ранее сделанных выводах о механизме и способах кристаллизационной интенсификации процес-

сов твердения минеральных вяжущих, было предложено использовать в качестве армирующего компонента волокнистые (нитевидные) кристаллы ГСК — химические и структурные аналоги основной массы гидратов цементной матрицы.

Нами совместно с М. К. Гриневой были исследованы прочностные и деформационные свойства монокристаллов большинства известных ГСК, в том числе нитевидного габитуса (табл. 3.55) [13, 24]. Для сравнения были исследованы и природные кристаллы ряда ГСК и волластонита. Испытания прочности кристаллов ГСК при растяжении осуществлялись на приборе конструкции Института кристаллографии АН СССР (Г. В. Бережкова, В. Г. Говорков). Эта полуавтоматическая установка смонтирована на базе оптического микроскопа с фотонасадкой, которая позволяет фотографировать кристаллы до разрыва и после него. Установка обеспечивает растяжение кристаллов с постоянной скоростью (0,042; 0,42; 4,2 мкм/с).

Для исследования были отобраны кристаллы игольчатой формы, идентифицированные на основе монокристалльной рентгеновской съемки.

Деформация монокристаллов ГСК при растяжении рассчитывалась по формуле $\varepsilon = \Delta l / l_0 = vt - \Delta / l_0$, где v — скорость растяжения образца, мкм/с; t — время опыта, с; l_0 — начальная длина образца, мкм; Δ — перемещение пружины динамометра при данной нагрузке, мкм. На этой установке исследовались монокристаллы ГСК преимущественно нитевидного габитуса, более крупные монокристаллы исследовались на универсальном электронном динамометре фирмы «Инстрон», позволяющем определять пределы прочности при растяжении (изгибе) и при сжатии с автоматическим построением кривой напряжение — время ($\sigma - \tau$) и ряд других характеристик. Максимальная чувствительность прибора 1Н на 1 деление шкалы самописца, скорость испытаний — от 0,1 до 10^3 мкм/с, диапазон нагрузок — от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^5 Н, скорость ленты от 3 до 10^3 мкм/с, точность определений $\pm 0,5\%$ указанной нагрузки. На основе кривой ($\sigma - \tau$) затем строилась диаграмма ($\sigma - \varepsilon$). Эти исследования показали, что прочность при растяжении природных монокристаллов ксонотлита и волластонита лежит в пределах от 26 до 637 МПа и резко возрастает с уменьшением площади их поперечного сечения.

Аналогичный характер изменения предела прочности на растяжение σ_r установлен и для синтетических кристаллов гидросиликатов кальция. Оказалось, что значения σ для индивидуальных кристаллов значительно различаются между собой (что отражает различную степень совершенства каждого монокристалла), поэтому было признано целесообразным ограничиться средними значениями σ для двух групп соединений — низкоосновных ($C/S \leq 1,5$) и высокоосновных ($C/S \geq 2,0$). Предел прочности на растяжение резко возрастает у кристаллов с площадью поперечного сечения $S \leq (2 \div 6) \cdot 10^{-9}$ м² (для высокоосновных ГСК). Увеличение S выше этих значений сопровождается снижением σ . Предел

Прочностные и деформационные характеристики монокристаллов гидросиликатов

Фаза	Деформация одноосного растяжения			
	$\bar{E} \cdot 10^{-3}$, МПа	$\bar{\varepsilon}$	\bar{k} , Н/см	$\bar{\sigma}$, МПа
C_6S_3H синтетический	3,83	0,091	9,35	360,2
C_2SH „	0,09	0,325	14,05	60,0
CSH ($l=7,3 \text{ \AA}$) „	1,50	0,009	8,40	259,8
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	3,80	0,036	9,20	151,1
β -CS природный	3,00	0,069	11,50	175,0
C_6S_6H „	4,00	0,075	16,50	300,5
C_4S_3H „	4,48	0,064	14,30	356,3

прочности на растяжение синтетических низкоосновных кристаллов ГСК с $C/S \leq 1,5$ достигает 1300 МПа, что примерно в 2 раза превышает σ для природных кристаллов. Последнее, естественно, связано с большим структурным совершенством синтетических образцов и их меньшей загрязненностью примесями. Примерно в 2 раза меньшая прочность на растяжение высокоосновных гидросиликатов кальция по сравнению с низкоосновными обусловлена главным образом различием их кристаллической структуры — в низкоосновных ГСК степень конденсации кремнекислородных радикалов значительно выше.

Несмотря на указанные различия в абсолютных значениях σ для низко- и высокоосновных ГСК, характер изменения ее при увеличении площади поперечного сечения образцов для всех кристаллов идентичен. Этот результат достаточно очевиден, поскольку с увеличением S в кристаллах возрастает количество дефектов, с которых начинается разрушение, — трещин, пор и т. д. Эти же дефекты ответственны и за изменение прочности на растяжение в зависимости от отношения длины кристалла l к его диаметру d . По мере уменьшения d предел прочности на растяжение возрастает. Однако характер этого увеличения для высокоосновных гидросиликатов несколько иной, чем для низкоосновных. Если для последних характерно монотонное увеличение σ с резким перегибом в районе значений $l/d \sim 100$, то для высокоосновных σ скачкообразно возрастает в диапазоне значений l/d 30—60 и ~ 200 , достигая максимума при $l/d \geq 225$. На участках $l/d \sim 10$ —25 и 60—150 прочность кристаллов высокоосновных гидросиликатов кальция практически не изменяется.

кальция, портландита и гипса

Фаза	Деформация относного сжатия			
	$\bar{E} \cdot 10^{-3}$, МПа	$\bar{\varepsilon}$	\bar{E} , кН/см	$\bar{\sigma}$, МПа
C_6S_6H	3,21	0,188	34,27	557,8
C_5S_2H	2,31	0,033	45,94	471,0
CSH синтетический	2,15	0,308	15,13	691,8
Гипс:				
синтетический	0,10	0,145	62,40	20,5
природный	0,20	0,120	18,00	24,0
Ca(OH) $_2$:				
$P \perp (0001)$	6,40	0,051	59,55	335,8
$P \perp (01\bar{1}0)$	5,00	0,140	27,08	676,0

Таким образом, бóльшая прочность цементного камня с преобладанием в составе низкоосновных гидросиликатов кальция обуславливается в основном более высокой их механической прочностью на растяжение.

Представляют интерес данные по изменению прочности монокристаллов ГСК после длительного (180 сут) пребывания при 22 °С в условиях солевой агрессии в контакте с концентрированными (80 % от насыщения) растворами солей — хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов: NaCl, KCl, CaCl $_2$, MgCl $_2$, Na $_2$ SO $_4$, MgSO $_4$, Na $_2$ CO $_3$, MgCl $_2$ +MgSO $_4$ (см. табл. 3.55). Исследовались монокристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция составов CSH(B), C_6S_6H , $C_2SH(B)$, минералы тоберморитовой группы с периодом идентичности $I=7,3$ Å, высокоосновные ГСК C_6S_3H , C_5S_2H , $C_2SH(A)$ и др.

Наличие коррозионных факторов значительно снижает соответствующие абсолютные значения прочности кристаллов ГСК; при этом установлено, что если прочность на сжатие ГСК снижается примерно в 2—4 раза, то прочность при растяжении снижается, как правило, значительно сильнее: так, σ растяжения кристаллов ксонотлита различного размера и морфологии после коррозии солями снижается в 60—100 раз. Это позволяет сделать важный вывод о том, что для цементирования скважин в солевых отложениях необходимо применять тампонажные растворы с повышенной прочностью на растяжение, т. е. дисперсно-армированные. Наиболее опасны с точки зрения снижения прочности и долговечности монокристаллов ГСК солевые среды бишофита MgCl $_2$ ·H $_2$ и смеси солей MgCl $_2$ и MgSO $_4$, наименее опасны —

Коррозионная стойкость монокристаллов гидросиликатов кальция после средами при 22 ± 2 °C

Фаза	Предел прочности, МПа	MgSO ₄ +MgCl ₂		MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	
Сжа						
C ₆ S ₃ H (C/S=2)	σ _{сж1} (до коррозии)	630	420	605	493	
	σ _{сж2} (после коррозии)	140	58	205	170	
	σ _{сж1} /σ _{сж2}	4,5	7,25	2,95	2,9	
	K _c = σ _{сж2} /σ _{сж1} × 100 %	22	14	34	35	
	S · 10 ⁻³ , мкм ²	150	247	160	204	
Растя						
C ₆ S ₆ H, природный ксонотлит (C/S=1)	σ _{p1} (до коррозии)	38,0	275,0	38,0	750,0	92,0
	σ _{p2} (после коррозии)	0,05	0,45	0,03	3,77	0,1
	σ _{p1} /σ _{p2}	775	610	1495	199	936
	K _c = σ _{p2} /σ _{p1} · 100 %	0,1	0,16	0,07	0,5	0,10
	S · 10 ⁻³ , мкм ²	7,0	0,7	7,0	0,06	3,01

Примечание. Два столбца цифр в графах для одной и той же коррозионной ного сечения.

Na_2CO_3 , $CaCl_2$ и $NaCl$ (см. табл. 3.55); это подтверждает сделанные нами ранее выводы по исследованию долговечности в тех же солях цементного камня.

Установлено, что в условиях солевой агрессии прочностные и деформативные характеристики монокристаллов ГСК в значительно большей степени, чем в воде, зависят от их геометрической конфигурации (длины, диаметра, отношения «длина—диаметр»), поскольку эти параметры определяют количество тех или иных опасных дефектов в кристалле, и от вида деформаций, поскольку те или иные дефекты по-разному сказываются при различных деформациях (табл. 3.56). Исследования механизма снижения долговечности кристаллов гидросиликатов кальция в солевых средах методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии показали, что при этом обычно наблюдается интенсивная кристаллизация мелкодисперсных кристалликов солей и комплексов на их основе нитевидного габитуса в местах наибольшего скопления дефектов на поверхности и, главное, в объеме микродефектов кристалла — в порах, сколах и т. д.; в результате чего монокристалл становится как бы поликристаллом. При этом повышается количество опасных дефектов в единице объема кристалла и увеличиваются внутренние напряжения в нем; при опре-

180-суточного контакта с концентрированными (80 % от насыщения) солевыми

CaCl ₂		NaCl		MgSO ₄		Na ₂ CO ₃	
620		900	434	585		330	
250		350	250	270		432,5	
2,48		2,62	1,73	2,16		0,76	
40		39	58	46		131	
156		90	240	165		323	
жение							
440,0	126,0	1000	700	900,0	40,0	400,0	215,0
1,03	0,12	85,48	0,69	0,15	0,04	1,344	0,133
429	1034	11,7	101	6 000	10 000	298	1600
0,23	0,10	8,5	0,9	0,02	0,01	0,34	0,06
0,2	2,0	0,01	4,0	0,3	0,007	0,3	1,0

среды представляют свойства монокристаллов с характеристическими площадями попереч-

деленных условиях это может стать основной причиной снижения долговечности кристалла, а затем цементного камня в целом.

Проведенные далее исследования позволили подтвердить экспериментально, что принцип «механического» армирования цементного камня наиболее эффективно можно использовать для повышения его прочности на разрыв. В качестве армирующих кристаллов с высокими прочностными характеристиками могут применяться кристаллы синтетических или природных нитевидных гидросиликатов кальция типа ксонотлита и тоберморита или нитевидные кристаллы их безводного кристаллохимического аналога (воластонита) диаметром $d=0,1\div 10$ мкм и длиной $l=1\div 500$ мкм с отношением $l/d=10\div 5000$, которые вводятся в систему твердеющего вяжущего в количестве 0,05—5,5 % от массы цемента.

Прочность камня на изгиб через 1 сут возрастает при этом в 1,1—1,7 раза, через 28 сут — в 1,4—2,0 раза; прочность на сжатие — в 1,1—1,3 и 1,01—1,4 раза соответственно (табл. 3.57). Максимальную прочность на изгиб имеют образцы с добавкой в качестве промотора адгезии 0,25 % кремнийорганического полимера (рис. 3.11 на вкладке).

Таблица 3.57

Физико-механические свойства образцов цементного камня, «механически» армированных нитевидными кристаллами гидросиликатов кальция

Армирующие кристаллы		Предел прочности, МПа (стандартные образцы)			
Вид	Количество, % от массы цемента	на изгиб $\bar{\sigma}_{изг}$		на сжатие $\bar{\sigma}_{сж}$	
		1 сут	28 сут	1 сут	28 сут
Контрольные образцы	Без добавок	4,66	7,62	35,2	40,0
Ксонотлит синтетический	1	8,46	18,20	44,0	53,4
То же	3	7,16	15,41	38,0	45,6
Ксонотлит природный	1	8,25	17,76	45,4	46,5
Тоберморит синтетический	1	5,35	11,51	40,5	40,7
То же	3	8,32	17,90	49,5	55,7
Волластонит природный	1	8,11	17,43	44,0	52,2

Эти исследования позволили сделать вывод о возможности реализации метода кристаллохимического модифицирования твердеющих систем в производственных условиях и разработать ряд рецептов строительных и тампонажных растворов и бетонов для указанных целей. Так, была разработана бетонная смесь, в которую для ускорения процесса твердения и повышения качества монолита вводили КИТ в виде волокнистых кристаллов ГСК типа CSH(V) размером $1,0-10^{-1}$ мкм в количестве от 1 до 3 % от массы вяжущего; прочность таких дисперсно-армированных изделий примерно на 10—30 % выше прочности таких же изделий на основе бетонной смеси обычного состава.

Был разработан также строительный раствор с добавкой нитевидных гидросиликатов кальция диаметром 0,1—10 мкм и длиной 1,0—500 мкм в количестве 0,05—5,5 % от массы цемента. Указанный строительный раствор содержит 1 мас. ч. портландцемента, 3 мас. ч. кварцевого песка, воду при водоцементном отношении В/Ц=0,45 и 0,05—5,5 % от массы цемента КИТ — нитевидных кристаллов ГСК указанных выше размеров в качестве армирующей добавки. Предел прочности такого дисперсно-армированного материала при сжатии около 52 МПа, при изгибе — около 18 МПа, что почти в 3 раза выше, чем у обычного раствора.

Предложенный строительный раствор позволяет уменьшить расход цемента и сократить время твердения в гидротермальных условиях при производстве бетонных и железобетонных изделий, что и было доказано на практике. Эти исследования позволили разработать способ интенсификации процессов твердения минеральных вяжущих любого состава и назначения, заключающийся в том, что добавку КИТ вводят через 0,1—1,0 ч после затворения вяжущего водой, что обеспечивает наиболее благоприятное соотношение между количествами и размерами волокнистых кри-

сталлов добавок и возникающих гидратных новообразований, приводит к более активному и полному их взаимодействию и, как следствие этого, к максимально возможному упрочнению твердеющей системы [10].

Предложенный способ позволил в еще большей степени повысить прочность изделий, снизить расход вяжущих, сократить время твердения и без ущерба для качества изделий применять цементы более низких марок. Прочность на растяжение значительно (в 2—3 раза и более) повышается при процессе «самоармирования», когда армирующие кристаллы ГСК возникают в твердеющей системе самопроизвольно благодаря одновременному изменению составов твердой фазы вяжущего (специально подобранным отношением CaO/SiO_2 при добавке к цементу расчетного количества песка) и жидкой фазы среды затворения (например, введением NaOH и/или H_3BO_3). Результаты этих совместных с М. К. Гриневой исследований для температур 90 ± 5 и 175 ± 5 °C приведены в табл. 3.58—3.60. Они говорят о том, что способ «самоармирования» (табл. 3.58) более эффективен, чем «механическое» армирование.

Физико-механические свойства камня улучшаются при отношении CaO/SiO_2 в исходном растворе $C/S=0,935$ (в расчете на образование волокнистых КИТ в виде низкоосновных ГСК тоберморитовой группы и ксонотлита) и $C/S=2,0$ (в расчете на получение высокотемпературных КИТ в виде ГСК типа гиллебрандита и деллаита) при затворении вяжущего водным раствором NaOH с $\text{pH} \approx 11$. Физическая структура «самоармированного» цементного камня (в частности, количественное распределение пор по размерам) характеризуется увеличением доли молекулярных и микропор (табл. 3.61). Это способствует уплотнению камня (рис. 3.12 на вкладке), снижению его проницаемости и повышению прочности — в 2,1—9 раз на изгиб и в 2,1—3,5 раза на сжатие (табл. 3.61). Максимальная прочность «самоармированных» композиций на растяжение (изгиб) составляет через 28 сут ≈ 18 МПа, на сжатие — 110 МПа, что в 2—2,5 раза выше, чем у большинства известных вяжущих.

Основные причины такого значительного повышения прочности:

нитевидные кристаллы ГСК, возникающие при «самоармировании», — неотъемлемая часть прочностной структуры цементного камня, в массе которого они возникают, растут и находятся в течение всего периода его существования;

они максимально стабильны, так как, возникнув в данных условиях, они не претерпевают со временем в тех же условиях никаких фазовых превращений, что исключает деструктивные явления типа спадов прочности и т. д.;

возникая на ранней стадии твердения в избытке жидкой фазы, они обладают максимальной для данных условий степенью совершенства (рис. 3.12, а—в), т. е. высокими индивидуальными прочностными характеристиками;

Прочностные характеристики дисперсно-армированного камня на основе АКЦ с добавками песка (твердение при $90 \pm 5^\circ \text{C}$, В/Ц-0,5)

Предел прочности, МПа	Состав твердой фазы									
	АКЦ	АКЦ+песок (C/S=0,935)			АКЦ+песок (C/S=1,0)			АКЦ+песок (C/S=2,0)		
	Состав среды затворения									
	H ₂ O	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1
На изгиб через:										
1 сут	4,25	5,84	1,69	4,81	5,27	8,65	2,13	4,88	5,54	2,14
28 сут	4,70	6,47	2,50	4,78	3,75	6,20	4,54	4,29	4,46	3,33
На сжатие через:										
1 сут	14,00	26,50	26,00	17,80	26,20	42,00	5,50	18,67	30,00	7,33
28 сут	15,60	64,00	43,20	56,50	47,20	48,40	36,00	50,00	48,00	25,60

Таблица 3.59

Прочностные характеристики дисперсно-армированного камня на основе АКЦ с добавкой молотого песка (твердение при $175 \pm 5^\circ \text{C}$, В/Ц-0,5)

Предел прочности, МПа	Состав твердой фазы														
	АКЦ			АКЦ+песок (C/S=0,935)			АКЦ+песок (C/S=2,0)			АКЦ+песок (C/S=0,9+1% C ₆ S ₆ H)			АКЦ+песок (C/S=2,0+1% CSH (B))		
	Состав среды затворения														
	H ₂ O	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1		
На изгиб через:															
1 сут	2,80	4,28	1,44	2,58	3,58	1,00	2,68	3,67	1,16	3,35	2,94	0,85	1,94		
28 сут	2,62	5,81	3,96	5,68	6,32	4,48	5,05	3,38	4,06	5,56	4,46	3,12	5,59		
На сжатие через:															
1 сут	9,50	19,50	5,25	7,60	30,40	3,25	18,00	22,40	2,25	9,00	11,00	2,50	11,00		
28 сут	10,60	42,80	30,60	30,80	55,00	19,80	35,60	51,60	20,60	44,00	26,00	23,5	39,30		

такие КИТ, являясь кристаллохимическими аналогами примерно 90 % минералов цементного камня, обладают максимальной силой адгезионного сцепления с ним (часто превышающей прочность на разрыв самого камня (рис. 3.12, *д*), поэтому при прочностных нагрузках система «цементная матрица—армирующий компонент» работает как единое целое;

процесс «самоармирования» протекает интенсивно лишь на стадии пластического состояния системы, именно в это время создается высокая прочность при разрыве. После образования прочного каркаса этот процесс идет со все затухающей скоростью; размер армирующих кристаллов также уменьшается и, поскольку они не могут «разрушить» сформировавшуюся структуру камня, они кристаллизуются преимущественно в порах и других дефектных местах, что способствует их «зарастанию» и, как следствие, упрочнению камня. Это происходит в более поздние сроки гидратации, и именно в тот период формируется более высокая прочность камня при сжатии.

Регулируя кинетику и время интенсивного твердения, можно получать камень либо только с высокой прочностью на разрыв и обычной прочностью при сжатии (при ускоренных режимах твердения), либо с высокой прочностью как на разрыв, так и на сжатие (при удлинённых сроках твердения).

Полученные результаты говорят об эффективности кристаллохимической интенсификации процесса твердения дисперсным армированием и о возможности получения на основе вяжущих тампонажных материалов с повышенной (в 2—3 раза) прочностью на растяжение.

С практической точки зрения в настоящее время наиболее технологично получение дисперсно-армированных тампонажных материалов на основе минеральных волокон природного асбеста [31]. Хризотил-асбест — волокнистый гидросиликат магния состава $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, структурная формула $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Волокно асбеста представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку монофибрилл (рис. 3.13, *б*) диаметром 300—400 Å, длиной (в зависимости от сорта) от 10^2 до $(3-5) \cdot 10^4$ мкм ($l \sim 10^3$ мкм) и σ_p до 40 МПа. Структура монофибриллы асбеста такова, что на внешнюю поверхность волокна выходит $[\text{Mg}=0]$ -слой с $b=9,44$ и $a=5,34$ Å; внутрь (в полость) трубки выходит $[\text{Si}=0]$ -слой с $b=9,05$ и $a=5,34$ Å; в торец трубки выходят слои с $b=9,05$ и $c=7,30 \cdot x$ Å (рис. 3.13, *а*). Это предопределяет возможность активного эпитаксиального взаимодействия волокон асбеста по внешней поверхности волокна с Mg-составляющими цементного камня, по внутренней поверхности и с торцов волокон — с $[\text{Si}-\text{O}]$ -содержащими минералами типа ГСК и ГСМ, т. е. его высокую химическую активность как армирующего компонента. При этом, естественно, чем меньше диаметр волокон асбеста и больше их длина (при одной и той же их массе), тем выше поверхность их взаимодействия с цементной матрицей и прочность на растяжение композиции в целом.

Прочностные характеристики дисперсно-армированного камня известково-кремне

Предел прочности, МПа	Состав						
	ИКС (C/S=0,8)					ИКС (C/S=	
	Состав						
	H ₂ O холод- ная	H ₂ O горячая	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	H ₂ O горячая	NaOH
На изгиб через:							
1 сут	0,90	0,48	5,98	0,42	4,12	0,48	3,25
28 сут	1,13	0,60	6,45	0,60	2,42	0,60	5,79
На сжатие через:							
1 сут	1,05	1,25	41,33	3,50	17,5	2,25	33,3
28 сут	1,23	2,00	28,00	2,00	17,0	1,04	40,5

Структурная пористость «самоармированных» образцов цементного камня

$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Температура твердения, °C	Среда затворе- ния	Общая пористость $\Sigma V_p \cdot 10^3$, м³/кг	Распределение пор			
				Молекулярные поры		Микро	
				$3,5 \cdot 10^{-3} < r < 10^2$		$10^{-2} < r < 10^{-1}$	
				(м³/кг) · 10³	%	(м³/кг) · 10³	
Исходный цемент	175	H ₂ O	0,161	0,033	20,5	0,054	
0,800	175	H ₂ O	0,136	0,113	83,1	0,018	
0,935	175	H ₂ O	0,232	0,038	15,5	0,187	
0,935	175	NaOH	0,129	0,105	81,5	0,021	
0,935	300 (100 МПа)	H ₂ O	0,163	0,104	64,0	0,049	
1,250	175	H ₂ O	0,161	0,060	37,3	0,097	

Примечание. Срок твердения 1 сут.

Таблица 3.60

земистых смесей ИКС (твердение при 175 ± 5 °С, В/Ц-0,5)

твердой фазы									
0,935)		ИКС (C/S=1,0)				ИКС (C/S=2,0)			
жидкой фазы									
H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	H ₂ O горячая	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1	H ₂ O горячая	NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ O+NaOH+ +H ₃ BO ₃ 1:1:1
0,48	0,66	7,28	8,37	0,70	3,97	8,12	5,67	1,02	3,35
0,82	0,60	7,70	5,33	2,36	3,16	9,35	6,30	0,82	2,71
1,50	1,10	3,45	31,80	1,30	13,80	27,7	38,00	3,17	9,80
2,80	1,68	4,40	26,40	12,5	13,20	36,5	40,80	2,36	9,20

Таблица 3.61

по радиусам (мкм) и их объем					Прочность, МПа		
поры				Макропоры		на изгиб $\sigma_{изг}$	на сжатие $\sigma_{сж}$
$10^{-1} < r < 1$				$r > 1$			
%	(м³/кг) · 10³	%	(м³/кг) · 10³	%			
33,5	0,074	46,2	0,000	0,0	2,0	27,9	
13,2	0,004	2,9	0,001	0,8	4,5	63,0	
80,8	0,005	2,2	0,004	1,5	15,3	99,4	
16,3	0,003	2,2	0,000	0,0	18,0	110,0	
30,0	0,006	3,6	0,004	2,4	4,5	65,7	
60,2	0,004	2,5	0,000	0,0	4,3	57,4	

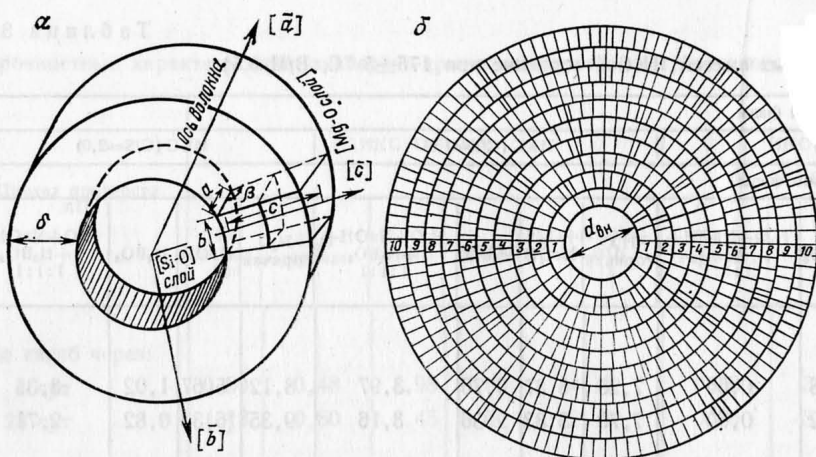


Рис. 3.13. Структура монофибриллы хризотил-асбеста:

a — сечение монослоя по элементарной ячейке; b — то же, по волокну ($\delta = 146 \text{ \AA}$: 20 двойных c -слоев по $7,3 \text{ \AA}$ или 10 слоев-ячеек по $14,6 \text{ \AA}$; $d_{\text{вн}} = 60 \text{ \AA}$, $d_{\text{н}} = 352 \text{ \AA}$ — средние параметры монофибрилл месторождений хризотил-асбеста в СССР)

Кроме Mg-Si хризотил-асбеста, известны также (Mg-Na-Fe^{+2, +3})-Si крокидолит-асбест, (Mg-Fe²⁺-Al)-Si анозит-асбест, (Mg-Fe²⁺)-Si антофиллит-асбест, (Ca-Mg)-Si тремолит-асбест состава $\text{C}_2\text{M}_5\text{S}_8\text{H}$ и (Ca-Na-Fe, Mg, Al)-Si актинолит-асбест состава $2\text{CaO} \cdot 5(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Их применение в тампонажных композициях, содержащих одноименные ионы, может быть более эффективным, чем использование широко распространенного хризотил-асбеста: например, волокна крокидолит- и анозит-асбестов имеют \sim в 100 раз большую длину и прочность на разрыв; кроме того, в отличие от хризотила они являются кислотостойкими и т. д. Однако эти асбесты менее распространены, чем хризотил, на основе которого выпуск дисперсно-армированных тампонажных композиций типа ШПЦА-120 (граншлак+песок+асбест+цемент+пластификатор в соотношениях 50, 75:34:3:12:0,25) с 1982 г. осуществляется в промышленном масштабе во ВНИИКРнефти на Константиновском заводе утяжелителей [31]. Широкое применение дисперсно-армированных композиций для крепления нефтяных и газовых скважин в настоящее время ограничено. Это обусловлено, на наш взгляд, следующими основными причинами:

1) несмотря на имеющийся опыт использования упрочненных волокнами материалов в строительной практике (например, в производстве шифера, асбоцементных труб и т. п.), в силу специфики требований, предъявляемых к тампонажным материалам, он не может быть автоматически перенесен в практику крепления нефтяных и газовых скважин [7, 31, 37];

2) большая часть существующих дисперсно-армированных тампонажных композиций была создана для решения других задач (для облегчения раствора, придания ему закупоривающих свойств при креплении поглощающих горизонтов и др.), поэтому они не могут быть эффективно использованы для повышения прочности цементного камня на растяжение (изгиб), его деформативности и трещиностойкости;

3) прочностные и деформативные свойства самих волокнистых компонентов часто невелики (торф, кожаные волокна, тростник, скоп, костра конопля или льна и др.), поэтому мала прочность и всей композиции;

4) разработанные композиции имеют, как правило, узкий температурный интервал применения, с течением времени и по мере увеличения содержания волокнистой добавки ухудшаются их технологические свойства (в том числе прочность на растяжение);

5) армирующая способность используемых волокон из-за низких значений соотношения длины волокна к его диаметру l/d обычно мала, но и она часто используется не полностью из-за плохой связи (сцепления) волокон с цементной матрицей;

6) технология приготовления дисперсно-армированных тампонажных цемента и растворов на их основе не отработана.

Поэтому нами была поставлена задача по совершенствованию проектирования эффективных рецептур и технологии изготовления дисперсно-армированных тампонажных материалов, обладающих повышенной прочностью при растяжении в ранние и поздние сроки твердения, высокими значениями деформативности, трещиностойкости, ударостойкости необходимыми технологическими свойствами.

На первом этапе этой работы в качестве «механически» армирующих компонентов были исследованы различные органические, минеральные и искусственные волокна: хлопковое, вискозное, лавсановое, фторлоновое, полипропиленовое, капроновое, полиакрилонитрильное, поливинилхлоридное, поливинилспиртовое, армитовое, полиэфирное, базальтовое, диабазовое, порфириновое, углеродное, графитовое, а также асбест различных сортов, стекловолокно (щелочестойкое), минеральная вата, стальная, медная и алюминиевая проволока и др. Всего нами (совместно с Е. С. Тангалычевым) было исследовано более 30 различных тампонажных композиций и изучены их прочностные и технологические свойства.

В процессе исследований для различных цемента и волокон варьировались значения l/d , V/C , содержание арматуры, температура и время твердения образцов, определялись сила сцепления волокна в зависимости от глубины его заделки, шероховатость поверхности волокон и другие показатели. Данные этих работ приведены в табл. 3.62. Параллельно изучалась возможность и последствия одновременного механического армирования цементной матрицы волокнами асбеста и ее «самоармирования» волокнистыми кристаллами ГСК, имеющими способность к дальнейшему росту (т. е. к срастанию). Для точного определения «долевого

Таблица 3.62

Свойства дисперсно-армированных тампонажных композиций (твердение 2 сут при 22 °С)

Армирующая добавка	Содержание волокна, %	Прочность при растяжении, МПа		Кратность увеличения прочности
		матрицы	композиции	
Стекловолокно	2	1,14	3,15	2,76
Стальная проволока	2	1,09	1,98	1,82
Полиакрилонитрильное + +стекловолокно	0,1 + 0,25	0,98	2,44	2,49
Минеральная вата	4	1,10	1,85	1,68
Волокно:				
полипропиленовое	0,25	1,01	1,91	1,89
углеродное	0,5	1,03	2,05	1,99
базальтовое	5	1,07	2,03	1,90
Волластонит	5	0,96	1,55	1,61
	5	2,61 *	4,80 *	1,84 *
Волластонит-полипропиленовое волокно	5 + 0,25	0,99	2,10	2,12

* При 75 °С.

участия» самоармирования эти исследования проводились в условиях стабильного процесса промышленного выпуска обладающих известными постоянными свойствами асбестоцементных изделий (шифер «ВО») на Рыбницком цементно-шиферном комбинате.

В голлендере ЛФМ приготавливалась асбестоцементная масса следующего состава (в кг): цемент 80, асбест 126, в том числе сортов П-5-65—81, П-5-87—13, М-6-45—13, М-6-40—19. Добавка «самоармирующих» систему микрокристаллов ГСК-2 в виде влажного шлама вводилась в голлендер за 5 мин до окончания перемешивания. Количество добавки составляло 2,5 % от массы цемента (20 кг на один голлендер). Расход цемента и асбеста определялся по показаниям дозаторов, механическая прочность и другие показатели — обычными способами в заводской лаборатории. В результате было установлено, что при совместном «механическом» и «самоармировании» повышается средняя плотность сырого асбестоцементного теста на 11,4 %, снижается влажность пленки на 7,3 % и увеличивается удельная прочность на растяжение листов «ВО»-шифера на 16,9 %.

Учитывая малый удельный расход ГСК-2 и их низкую стоимость, а также сравнительную простоту способов их введения в твердеющую систему асбестоцемента, было решено считать их применение в асбестоцементном производстве принципиально нуж-

ным и экономически выгодным, так как это позволяет получить в промышленных условиях стабильное повышение прочности на растяжение асбестоцементных изделий не менее чем на 10 %.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

практически все виды исследованных волокон в той или иной степени способствуют повышению прочности композиции при растяжении;

разрушение композиции происходит, как правило, вследствие вырывания волокон из матрицы (преждевременное разрушение матрицы и плохое сцепление на границе раздела «волокно-матрица»), поэтому прочностные свойства волокон используются не полностью;

увеличение отношения l/d и содержания волокон (до определенного предела) способствует повышению прочности композиции; это обычно сопровождается снижением растекаемости, комкованием волокон и неравномерным их распределением по объему композиции;

различные виды волокон в зависимости от их природы, процентного содержания, армирующей способности и размеров в различной степени влияют на прочность камня в ранние и поздние сроки твердения;

для получения эффективных дисперсно-армированных тампонажных композиций целесообразно использовать в комплексе методы «механического» и «самоармирования», сочетание микро- и макроармирующих волокон различных типов, обладающих разными упругопластическими и деформативными свойствами, с созданием условий для повышения адгезии на границе раздела «волокно—матрица» и обеспечением равномерного распределения волокон арматуры при достаточном ее содержании в композиции;

определяющее значение для повышения прочности при растяжении дисперсно-армированных тампонажных композиций имеет сила контактного взаимодействия на границе раздела волокно—матрица. Контактное взаимодействие на ранних стадиях формирования структуры зависит в основном от состояния поверхности контактирующих фаз (наличие выступов, неровностей, шероховатости) и обусловлено действием сил физического взаимодействия; в дальнейшем преобладает влияние сил химического взаимодействия с образованием фазовых контактов срастания.

Комплексное использование перечисленных выше условий позволило разработать ряд дисперсно-армированных тампонажных растворов, имеющих как в ранние, так и в поздние сроки твердения прочность при растяжении, повышенную в 1,5—2,5 раза, деформативную способность — в 1,5—2 раза, трещиностойкость — в 4—5 раз.

Совместно с Е. С. Тангалычевым нами были разработаны дисперсно-армированный тампонажный раствор для цементирования нефтяных и газовых скважин при t от -10 до $+200$ °С и способ его приготовления. Указанный раствор обладает высокой проч-

ностью в ранние и поздние сроки, повышенной деформативностью и высокой трещиностойкостью под действием статических и динамических нагрузок. Он содержит (мас. ч.): минеральное вяжущее 100 (силикатный и/или хлорсиликатный портландцемент), жидкость затворения 45—75 (пресная или минерализованная), микроармирующую добавку синтетических гидросиликатов кальция, магния и/или их природных аналогов типа волластонита 3—8, комплексную макроармирующую добавку «жестких» (базальтовое, металлическое) и «эластичных» (капроновое, полипропиленовое) волокон, взятых в соотношении 1:1—2:1 (2—4), реагент — понизитель аутогезии (в ранние сроки) и промотор адгезии (в поздние сроки) — кремнийорганический полимер (0,05—0,25), пластификатор (палыгорскит) 2—6; полимерный модификатор — структурообразователь (алкилсиликонат) 2,5—8,0.

Применение в данном растворе хлорсиликатного (алинитового) вяжущего, имеющего высокие гидравлическую активность, скорость гидратации, термостойкость и прочностные свойства, позволяет получать дисперсно-армированные композиции для широкого диапазона температур, в том числе для условий высокотемпературной солевой агрессии.

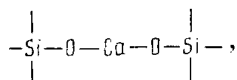
В качестве жидкости затворения применяется пресная или минерализованная вода; минерализация жидкости затворения 2—10 % поташа и едкого кали, взятых в соотношении 1:1, позволяет использовать этот раствор в области низких положительных и отрицательных температур (от +5 до —10 °C).

Микроармирующая добавка вводится для локализации процесса образования и развития микротрещин, которые в силу дефектности макроструктуры цементной матрицы образуются как на поверхности новообразований, так и на контактах между ними уже в ранние сроки. Будучи соизмеримыми по своим размерам ($l = 1 \div 10$ мкм, $d = 0,1 \div 0,5$ мкм) с размерами микротрещин и самих новообразований, микроарматура равномерно распределяется в среде цементной матрицы, имея при этом самую произвольную пространственную ориентацию. Довольно высокие значения l/d (до 100) и произвольная ориентация в объеме позволяют микроарматуре эффективно воспринимать значительную часть нагрузки практически любого направления.

В случае образования микротрещин, микроарматура (при достаточном ее количестве) препятствует их развитию и слиянию, подавляя процесс микротрещинообразования в матрице и способствуя повышению ее прочности. Так как синтетические гидросиликаты Ca и Mg, как и их природные аналоги типа волластонита, являются кристаллохимическими аналогами основной массы новообразований цементного камня, они способны к образованию с ними устойчивых связей и могут служить своеобразными затравками, инициаторами твердения, т. е. способствуют увеличению прочности на растяжение всей композиции. Наиболее эффективно появление микроструктуры в результате «самоармирования» твердеющей системы.

Комплексная макроармирующая добавка вводится для локализации и предотвращения развития макротрещин. Эффективное использование прочностных свойств макроарматуры во многом определяется способностью матрицы воспринимать растягивающую нагрузку без растрескивания, чему способствует использование микроармирующей комплексной добавки. Высокие значения (l/d — до 1500) индивидуальных прочностных свойств таких волокон способствуют значительному росту прочности композиции в ранние сроки, когда сцепление волокна и матрицы обусловлено в основном их механическим взаимодействием, силами трения, наличием неровностей, шероховатостью поверхности и т. п. Следует отметить, что совместное использование микро- и макроарматуры не только не снижает прочность композиции при сжатии, но и приводит к ее увеличению. Присутствие в комплексной макроармирующей добавке эластичных синтетических волокон (типа полипропиленовых) способствует повышению трещиностойкости композиции под действием ударных нагрузок, поскольку волокна этого типа эффективно поглощают и релаксируют динамические напряжения.

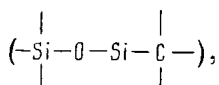
Пластификатор матрицы, в качестве которого применяется имеющий игольчатую структуру палыгорскит, способствует повышению ее деформативной способности, придает композиции эластичность и способствует эффективному использованию прочностных свойств микроарматуры. Реагент комплексного действия — понизитель аутогезии и промотор адгезии, в качестве которого используются кремнийорганические полимеры типа олигоорганогидросилоксанов (ГКЖ-94), на стадии раствора препятствует комкованию и слипанию волокон, имеющих эту тенденцию вследствие одинаковой природы поверхностей. Понизитель аутогезии позволяет увеличить содержание вводимых армирующих волокон до необходимых пределов и обеспечить необходимые технологические свойства (растекаемость, прокачиваемость) без существенного увеличения водопотребности. На стадии цементного камня этот Si-содержащий реагент, полимеризуясь на поверхности волокон и взаимодействуя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием соединений типа



уже в роли промотора адгезии способствует эффективному сцеплению армирующих волокон с цементной матрицей (см. рис. 3.11), более полной передаче нагрузки от цементной матрицы волокнам и повышению прочности всей композиции.

В качестве полимерного модификатора — структурообразователя цементной матрицы — следует применять порошкообразные кремнийорганические соединения, например алкилсиликонаты (порошки типа ГКП-10, ГКП-11). Тампонажный цемент представляет собой неорганический полимер. Введение в него полимера, об-

ладающего сродством с цементной матрицей в результате содержания функциональных групп



позволяет получить цементную матрицу, сочетающую положительные качества неорганического полимера с преимуществами кремнийорганического модификатора (стойкость в широком интервале температур от -60 до $+300$ °С, химическая инертность, хорошая совместимость с минеральными компонентами, клейкость).

Наличие многофункциональных комплексных армирующих добавок, а также необходимость решения диаметрально противоположных задач — понижение аутогезии (на стадии тампонажного раствора) и повышение адгезии волокна и матрицы (на стадии цементного камня) — предопределяют способ промышленного приготовления дисперсно-армированных тампонажных композиций, который представляет собой последовательность следующих операций:

совместный помол вяжущего с микроармирующей добавкой и полимерным модификатором-структурообразователем в помольно-смесительной установке типа дезинтегратора. При этом минералы волокнистого строения типа волластонита под действием ударных механических воздействий, когда происходят механохимическая активация компонентов на атомарном и мелокулярном уровнях и обнажение активных реакционноспособных центров, расщепляются по линии спайности на «элементарные» иголки, приобретают размеры, соизмеримые с размером новообразований цементной матрицы. Обработанная в дезинтеграторе смесь служит своеобразной активной затравкой, инициатором зародышеобразования в среде цементной матрицы; при этом увеличиваются степень гомогенизации смеси, ее удельная поверхность и число контактов срастания арматуры с матрицей;

перемешивание вяжущего с комплексной макроармирующей добавкой;

введение в жидкость затворения комплексного реагента — понизителя аутогезии (он же промотор адгезии) и пластификатора. Макроарматура, покрываясь слоем кремнийорганического понизителя аутогезии, получает возможность равномерно распределяться в среде цементной матрицы в нужном количестве;

затворение смеси.

Составы и свойства дисперсно-армированных тампонажных растворов приведены в табл. 3.63—3.65.

Анализ этих данных показывает, что дисперсно-армированные тампонажные растворы во все сроки имеют прочность при растяжении, в 1,5—2,5 раза большую по сравнению с прочностью неармированных растворов. Следует отметить, что столь большое увеличение прочности камня при растяжении не только не снижает

Компоненты раствора	Состав, мас. ч						
	1	2	3	4	5	6	7
Вязущее	Тампонажный цемент Здолбуновского завода 100	Тампонажный цемент Карадагского завода 100	90 ШПЦС + 10 хлорсиликатный портландцемент Ахан-Гаранского завода	Хлорсиликатный портландцемент Ахан-Гаранского завода 100	ШПЦС-200 100	Тампонажный цемент Вольского завода 100	Тампонажный цемент Вольского завода 100
Жидкость затворения	Вода пресная 45	Вода минерализованная 65	Вода пресная 60	Вода пресная 70	Вода минерализованная 75	2 %-ный ($K_2CO_3 + KOH$) 70	10 %-ный ($K_2CO_3 + KOH$) 75
Микроармирующая добавка	Волокнистые кристаллы ГСК 3	Волокнистые кристаллы природного волластонита ($\beta-CS$) ₅	Волокнистые кристаллы ГСК магния и волластонит, 1 : 1 6	Волластонит 3	Волокнистые кристаллы ГСК магния 8	Волокнистые кристаллы природного минерала ($\beta-CS$) 4	Волокнистые кристаллы природного минерала ($\beta-CS$) 3
Комплексная макроармирующая добавка	Базальтовое волокно + поливинилспиртовое, 1 : 1 2	Стекловолокно Ш-15ЖТ + полипропиленовое, 2 : 1 3	Металлическое волокно + полипропиленовое, 1 : 1 2	Волокнистые ГСК магния + нейлоновое, 2 : 1 4	Порфиритовое волокно + нейлоновое, 2 : 1 4	Металлическое + полипропиленовое, 2 : 1 3	Углеродное волокно + капроновое, 1 : 1 3
Комплексный реагент-понижитель аутогезии и промотор адгезии	ГКЖ-1 0,05	ГКЖ-94М 0,15	ГКЖ-94 0,2	ГКЖ-1 0,2	ЭДЭ-31 0,25	ГКЖ-94М 0,2	ГКЖ-94М 0,25
Пальгорскит							
Пластификатор	2	2	4	3	6	3	2,5
Модификатор-структурообразователь	ГКП-10 2,5	АМСП 5	ГКП-11 4	ГКП-10 3	ГКП-11 8	АМСП 7	ГКП-106

Свойства дисперсно-армированных тампонажных растворов

Параметры	Номер состава раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность, кг/м ³	1850	1780	1790	1750	1720	1780	1830
Растекаемость, см	18,5	20	20,5	19,5	19	20	19
Начало схватывания, ч-мин:							
начало	1—50÷ ÷2—50	2—10÷ ÷3—30	2—00÷ ÷3—25	1—55÷ ÷3—40	2—45÷ ÷4—30	3—30÷ ÷4—10	2—15÷ ÷2—45
конец	2—15÷ ÷3—45	2—55÷ ÷4—50	2—50÷ ÷4—55	2—45÷ ÷4—40	3—50÷ ÷5—40	5—00÷ ÷5—20	4—05÷ ÷4—50
Ударная вязкость, Дж/м ²	1930	3570	—	3830	4150	—	—
Деформация, мкм	0,009	0,015	—	0,016	0,014	—	—

Примечание. Прочность раствора составов 6 и 7 определялась для температур +5 и -5 °С и составила при растяжении соответственно 1,28/1,64; 1,01/1,37; 0,7/1,03; при сжатии 5/13,5; 3/12,8; 1,5/8,1 (состав 6); прочность при растяжении 1,19/1,58; 1,1/1,42; 0,85/1,2; при сжатии 5,3/13; 3,5/13,3; 2,9/3 (состав 7).

прочность при сжатии, но и приводит к ее увеличению во все сроки твердения. Ударостойкость (динамическое напряжение) определялась на вертикальном копре марки КИ со свободно падающим грузом массой 2 кг с высоты 0,75 м по удельной ударной вязкости; ударостойкость дисперсно-армированных растворов (1930—4150 Дж/м²) в 4—5 раз больше, чем обычных. Трещиностойкость под действием статических нагрузок (по методу кольца образцы-кольца из исследуемых составов изготавливались в формах со стальным сердечником, диаметр муфты 50, диаметр сердечника 30 и высота 20·10⁻³ м) определялась по времени до образования сквозной трещины.

При испытаниях дисперсно-армированных растворов сквозные трещины вообще не образуются, что свидетельствует о высокой трещиностойкости цементного камня. Кроме того, указанные составы имеют повышенную деформативность и все необходимые технологические свойства. Такого типа дисперсно-армированные тампонажные растворы с повышенной прочностью при растяжении и трещиностойкостью представляют большой практический интерес для цементирования нефтяных и газовых скважин в широком диапазоне температур и в сложных геолого-технических условиях.

С применением указанных кристаллохимических методов могут быть разработаны и термобаросолестойкие дисперсно-армированные тампонажные растворы плотностью 1400—1900 кг/м³ с большой величиной расширения. Дисперсно-армированный расширяю-

Технологические свойства дисперсно-армированных тампонажных растворов и цементного камня на их основе

Температура, °С	Прочность при растяжении, МПа, для составов						Прочность при сжатии, МПа, для составов					
	1	2	3	4	5	контрольного	1	2	3	4	5	контрольного
22	$\frac{2,15}{2,9}$	$\frac{2,63}{3,56}$	$\frac{2,41}{3,45}$	$\frac{2,54}{3,6}$	—	$\frac{1,04}{1,51}$	$\frac{7,8}{15,6}$	$\frac{8,6}{16,5}$	$\frac{8,1}{17,5}$	$\frac{9,7}{24,0}$	—	$\frac{7,9}{16,0}$
75	$\frac{4,40}{5,08}$	$\frac{5,25}{6,50}$	$\frac{4,93}{6,34}$	$\frac{5,06}{6,21}$	—	$\frac{2,38}{3,12}$	$\frac{16,2}{19,0}$	$\frac{16,9}{22,0}$	$\frac{17,5}{23,5}$	$\frac{20,6}{36,0}$	—	$\frac{16,0}{21,0}$
100	$\frac{4,03}{4,39}$	$\frac{5,3}{6,59}$	$\frac{5,38}{6,72}$	$\frac{5,20}{6,52}$	—	$\frac{2,13}{2,7}$	$\frac{15,0}{16,5}$	$\frac{19,0}{24,0}$	$\frac{19,7}{24,6}$	$\frac{20,8}{36,23}$	—	$\frac{18,0}{23,0}$
160	—	$\frac{5,54}{6,72}$	$\frac{5,81}{6,83}$	$\frac{5,51}{6,81}$	$\frac{5,17}{6,28}$	—	—	$\frac{20,9}{25,3}$	$\frac{21,3}{25,0}$	$\frac{21,92}{39,15}$	$\frac{19,1}{21,8}$	—
200	—	$\frac{5,4}{6,57}$	$\frac{5,4}{6,5}$	$\frac{5,98}{7,08}$	$\frac{5,54}{6,57}$	—	—	$\frac{19,3}{22,9}$	$\frac{19,5}{23,1}$	$\frac{23,6}{40,12}$	$\frac{20,5}{22,0}$	—
220	—	—	—	$\frac{5,8}{6,83}$	$\frac{5,00}{5,99}$	—	—	—	—	$\frac{20,0}{39,5}$	$\frac{18,7}{21,0}$	—

Примечания: 1. В числителе — прочность через 2 сут, в знаменателе — через 28 сут.

щийся термосолестойкий тампонажный цемент (ДРТЦ) для крепления скважин в сложных условиях при температуре 50—250 °С обладает повышенной прочностью при растяжении, высокой трещиностойкостью и деформативностью, он термосолестоек и способен к расширению при изменении плотности от 1860 до 1400 кг/м³. Вяжущее этого раствора — силикатный и/или хлорсиликатный портландцемент (100 мас. ч), жидкость затворения — минерализованная или обычная техническая вода (55—165), микроармирующая добавка — силикокрсталлиты (5—50), макроармирующая добавка — волокнистые отходы асбестового производства (4—15), расширяющая добавка — саморассыпавшийся высококальциевый шлак или хроматный шлак (15—30), коьмататор пор — жидкое натриевое стекло (1—3,5), пластификатор — реагент СЗ (отход производства меламинаформальдегидной смолы, 0,3—1,0).

При наличии в разрезе скважин соленосных отложений или минерализованных пластовых вод в качестве жидкости затворения используются скважинные минерализованные воды, растворы слагающих разрез скважины солей или минерализованные буровые растворы типа солеогидрогелей.

В качестве микроармирующей, а также облегчающей и повышающей термостойкость добавки используются силикокрystalлиты, слоистые (сипласт) или волокнистые (сивол) (рис. 3.14. на вкладке). Силикокрystalлиты — принципиально новый тип высококремнеземистого материала многофункционального назначения — получают специальной термохимической обработкой биотита, флогопита, вермикулита, асбеста, цеолитов и других материалов. В результате получают материалы, сохраняющие основной структурный мотив исходного минерала, у которого на атомном уровне «выщелочены» железо, магний, кальций, калий, литий, рубидий, цезий и другие элементы, находящиеся в пакетах между структурными сетками гексагональной связи кремнекислотных тетраэдров. Силикокрystalлиты содержат 80—99,9 % высокоактивного кремнезема, вследствие чего в среде цементного камня они являются активной затравкой. «Дырки» в их структуре, образованные в результате процесса декатионирования, способствуют увеличению прочности сцепления их с цементной матрицей, так как в процессе взаимодействия с цементным раствором они вновь «заполняются» соответствующими катионами — Ca, Mg, K, Na, Fe, Al и т. д.

Кроме того, стехиометрия раствора при введении активного кремнезема изменяется в сторону уменьшения его отношения CaO/SiO_2 , благоприятного для преимущественного образования в результате «самоармирования» высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция, которые имеют, как правило, нитевидное или игольчатое строение и способствуют повышению прочности композиций на разрыв, а также придают ей высокие термостойкие свойства.

Введение силикокрystalлитов до 50 % позволяет получать облегченные дисперсно-армированные композиции плотностью до 1400 кг/м³, сохраняющие высокие прочностные и деформативные свойства.

В качестве расширяющего компонента при температурах до 90 °С используется высококальциевый саморассыпавшийся шлак (отход заводов ферросплавного производства) с содержанием окиси кальция свыше 40 %; при температурах выше 90 °С в качестве расширяющей добавки используется хроматный шлак.

Наличие в составе композиции расширяющей добавки обеспечивает плотный контакт цементного кольца с окружающими породами, что особенно важно при креплении скважин в соленосных отложениях; кроме того, в ДРТЦ прочность сцепления арматуры с матрицей увеличивается и вследствие внутренних напряжений в системе. В качестве макроармирующей добавки применяются отходы асбестового производства (отходы асбестовых руд, полученных при переработке серпентинита); кольматор пор — жидкое натриевое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ (силикатный модуль $n = 2 \div 3,5$, плотность $\rho = 1350 \div 1500$ кг/м³). При его взаимодействии с минерализованной пластовой жидкостью или солями образу-

ются соединения, упрочняющие цементный камень (например, Na_2CO_3) и гель кремнезема, кольматирующий поры камня.

Пластификатор СЗ на основе меламинаформальдегидной смолы снижает водопотребность композиции и способствует равномерному распределению армирующих компонентов в среде цементной матрицы в результате снижения внутреннего трения в системе.

Приготовление раствора по разработанному нами способу осуществляется с использованием дезинтеграторной технологии. Составы и важнейшие свойства ряда такого типа ДРТЦ приведены в табл. 3.66—3.68.

Анализ данных табл. 3.66—3.68 показывает, что дисперсно-армированные термосоустойкие расширяющиеся тампонажные растворы нормальной плотности имеют высокую прочность при растяжении, причем по мере роста температуры и срока твердения наблюдается закономерный ее рост. Облегченные дисперсно-армированные тампонажные растворы имеют прочность при растяжении, в 2—3 раза большую, чем прочность неармированных составов той же плотности. Следует отметить, что прочность на растяжение у облегченных дисперсно-армированных растворов выше, чем

Таблица 3.66

Составы ДРТЦ (по номерам)

Компоненты раствора	Состав раствора, мас. ч		
	1	2	3
Вязущее	Хлорсиликатный портландцемент Ахан-Гаранского завода 100	Силикатный тампонажный портландцемент для горячих скважин Карадагского завода 100	50 % силикатного, 50 % хлорсиликатного цемента 100
Жидкость затворения	25 %-ный раствор NaCl 55	25 %-ный раствор NaCl 140	25 %-ный раствор NaCl 165
Макроармирующая добавка	Отходы асбестового производства 4	Отходы асбестового производства 10	Отходы асбестового производства 15
Микроармирующая добавка	Силикокристаллит (сипласт) 5	Силикокристаллит (символ) 30	Силикокристаллит (сипласт) 50
Расширяющая добавка	Высококальцевый шлак 15	Хроматный шлак 25	Хроматный шлак 30
Кольматор пор	Жидкое стекло 1	Жидкое стекло 2	Жидкое стекло 3,5
Пластификатор	0,3	Реагент СЗ 0,7	1

Параметры растворов типа ДРТЦ

Параметры	Состав			ОТЦ для „горячих“ скважин Карадагского завода
	1	2	3	
Плотность, кг/м ³	1860	1560	1400	1420
Растекаемость, см	18,5	19,0	18	18
Сроки схватывания, ч-мин:				
начало	1—40÷ ÷2—50	2—10÷ ÷4—20	2—30÷ ÷4—55	2—35 4—15
конец	2—45÷ ÷4—35	3—15÷ ÷6—25	3—40÷ ÷6—55	1,1 0
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,810	2,99	1,9	0,1
Деформация, мкм	16	12	10	0,85
Расширение, %	6,5	3,7	2,5	0,1 (при $t >$
K_c	1,15	1,09	1,05	$>90^\circ\text{C}$ — трещины)

у неармированных составов и растворов нормальной плотности. Кроме того, ДРТЦ имеют высокую трещиностойкость под действием статических и динамических нагрузок — сквозных трещин в камне из дисперсно-армированных растворов не образуется. Вследствие высокой дисперсности силикокристаллита и цемента после их совместной обработки в дезинтеграторной установке раствор имеет высокую стабильность и нулевое водоотделение. Цементный камень на основе ДРТЦ термосоестоек — коэффициент термостойкости $K_c = \frac{\sigma_{\text{изг 180 сут}}}{\sigma_{\text{изг 28 сут}}} = 1,00 \div 1,15$.

Применение дисперсно-армированных тампонажных растворов было бы значительно эффективнее, если бы удалось одновременно с повышением прочности камня на растяжение повысить его упруго-эластичные свойства, т. е. улучшить деформативную способность (особенно большое значение это имеет для малопрочных облегченных тампонажных растворов). С этой целью нами совместно с Н. Х. Каримовым и др. (АО КазНИГРИ) были исследованы возможности снижения модуля продольной упругости цементной матрицы при одновременном повышении прочности. Данные этих исследований позволили разработать для дисперсно-армированных тампонажных растворов рецептуру базового вяжущего с модулем упругости в 6—10 раз меньше обычного и способ его промышленного приготовления. В состав вяжущего входят (% по массе): тампонажный цемент (59,0—83,3), резиновая крошка (8,35—17,50) и жидкое стекло (8,35—23,5). Вяжущее получают способом, включающим смешение цемента, резиновой крошки (промышленный отход) и жидкого стекла и затворение их водой, причем резиновую крошку предварительно замачивают в жидком стекле в течение 1 сут, затем смешивают с цементом с последующей выдержкой в течение 3—24 ч при 80—90°, после

Таблица 3.68

Технологические свойства дисперсно-армированных тампонажных растворов и цементного камня на их основе

Температура, °С	Прочность, МПа			Прочность, МПа		
	2 сут	28 сут	90 сут	2 сут	28 сут	90 сут
50 100 250	Состав 1			Состав 3		
	3,96/14,3	4,2/15,0	4,86/18,3	1,98/6,1	2,04/6,9	2,39/8,9
	5,46/19,1	6,6/24,9	6,91/26,4	2,21/7,8	2,47/8,6	2,63/11,0
	6,0/23,6	7,01/32,0	7,65/36,1	2,56/10,7	2,92/11,9	3,08/14,6
Состав 2				Облегченный тампонажный цемент для «горячих» скважин Карадагского завода		
50	2,9/9,2	3,22/10,8	3,67/15,5	0,63/2,5	0,73/3,6	0,8/4,6
100	3,25/12,8	3,56/13,0	3,99/17,4	0,8/3,9	0,91/4,8	1,02/6,1
250	3,92/15,7	4,37/16,4	4,81/22,0	0,63/4,1	0,79/5,0	0,83/5,5

Примечание. В числителе — прочность на растяжение, в знаменателе — прочность на сжатие.

чего измельчают в дезинтеграторе до крупности портландцемента, затем затворяют полученную смесь в воде.

При этом в результате механохимических реакций вследствие больших скоростей соударения частиц уже в процессе помола в вяжущем начинают образовываться минералы — носители прочности цементного камня; после затворения смеси водой они служат «затравками» основной массы гидратов и «самоармируют» систему.

Измельчение в дезинтеграторе обеспечивает также высокую однородность и тонкость помола смеси, в результате чего получается монолитный цементный камень с высокими прочностными свойствами (табл. 3.69).

Из табл. 3.69 видно, что при увеличении содержания резиновой крошки модуль упругости уменьшается в 2,5—3 раза, а по сравнению с известными тампонажными смесями — в 6—10 раз. Данная рецептура и способ ее промышленного изготовления позволяют получать растворы полностью 1300—1350 кг/см³ с хорошими реологическими свойствами, обусловленными наличием жидкого стекла. Тампонажные растворы на основе такого вяжущего позволяют повысить качество разобщения продуктивных горизонтов и крепления скважин в результате надежной герметизации заколонного пространства, что, в свою очередь, позволит значительно сократить межпластовые перетоки и заколонные газопоявления. Кроме того, они позволяют цементировать в пластах

Таблица 3.69

Состав и свойства базового вяжущего для дисперно-армированных тампонажных растворов с улучшенными прочностными и упругоэластичными свойствами ($B/C=0,55$; плотность 1300—1350 кг/м³)

Состав, %			Растекаемость, см	Прочность через 2 сут, МПа, при		Модуль упругости $E \cdot 10^{-4}$, МПа, при	
Цемент	Резиновая крошка	Жидкое стекло		22 °С	75 °С	22 °С	75 °С
83,3	8,4	8,3	18	3,1/7,9	4,6/9,4	0,25	0,4
70,0	13,0	17,0	18	1,7/3,6	3,2/7,5	0,17	0,24
59,0	17,5	23,5	19	1,5/3,2	2,9/7,1	0,1	0,15

Примечание. В числителе — прочность на изгиб, в знаменателе — прочность на сжатие.

с аномально низким пластовым давлением и поднимать цемент за колонной на большую высоту, так как обладают небольшой плотностью и хорошими закупоривающими свойствами.

Такие растворы имеют также хорошие теплоизоляционные свойства; совокупность этих качеств делает диапазон их применения весьма широким.

На базе этих растворов (также совместно с Н. Х. Каримовым и др., АО КазНИГРИ) был разработан облегченный дисперно-армированный тампонажный раствор с улучшенными прочностными и деформативными (упругоэластичными) свойствами. Такой раствор, включающий цемент, резиновую крошку и жидкое стекло, дополнительно содержит 14,9—28,2 % отходов асбестового производства. Эти отходы (асбестовых руд, получаемых при переработке серпентинита) — волокнистый материал, в котором благодаря специфике его структуры (см. рис. 3.13) молекулы в одном направлении связаны очень прочно, а в другом — весьма слабо, вследствие чего асбест легко расщепляется на тончайшие гибкие и эластичные волокна. Пучки волокон асбеста содержат большое число дефектов-микрошелей и микротрещин, внутренняя поверхность которых превышает внешнюю поверхность самих волокон асбеста. Микрошели и микротрещины адсорбируют главным образом субмикrokристаллы и сростки гидратных новообразований, возникающих при взаимодействии вяжущего с водой, тогда как на внешней поверхности должны осаждаться (особенно в ранние сроки) не успевшие еще прогидратироваться зерна цементных минералов. Таким образом, отводя гидраты из зон реакции, асбест ускоряет гидратацию цемента. При введении асбеста увеличивается количество химически связанной воды в затвердевшем цементе и уменьшается содержание в нем свободной извести, поэтому происходит химическое взаимодействие асбеста с цементом.

Асбестовые волокна дополнительно «связывают» частицы резиновой крошки и способствуют образованию во всем объеме композиции волокнистой структуры, т. е. повышению ее прочности и упругоэластичных свойств.

Для приготовления таких растворов резиновую крошку замачивают в жидком стекле и выдерживают при комнатной температуре в течение суток с целью улучшения смачиваемости поверхности ее частиц. Потом эту смесь перемешивают с цементом и отходами асбестового производства и выдерживают при комнатной температуре 24 ч или при 80—90 °С 3—4 ч; при этом начинается гидратация цемента с образованием кристаллических сростков и структурированием смеси. Затем полученную смесь измельчают в дезинтеграторе при режимах, необходимых для получения нужных технологических параметров.

Измельчение в дезинтеграторе обеспечивает наряду с высокой гомогенностью и тонкостью помола смеси механохимическую активацию ее компонентов, в результате чего в последующем получается цементный камень с высокими прочностными и упругопластичными свойствами. Технологические свойства таких растворов и камня на их основе для температур применения 22 и 75 °С приведены в табл. 3.70. При температурах от 90 до 160 °С цемент в составе таких растворов заменяется на шлак или применяются готовые тампонажные смеси типа ШПЦС-120, 200; во всех случаях прочностные и упругоэластичные свойства раствора значительно превосходят таковые для неармированных растворов.

Таким образом, были сформулированы основные принципы для разработки дисперсно-армированных тампонажных композиций: подбор исходных компонентов с учетом их кристаллохимического родства; комплексное («механическое» и «самоармирование») армирование на микро- и макроуровнях одновременно с помощью микро- и макроармирующих добавок; модификация микроарматуры на основе природных минералов волокнистого строения и нитевидного габитуса методами термобарохимической обработки

Таблица 3.70

Составы и свойства облегченных дисперсно-армированных тампонажных растворов с улучшенными прочностными и упругопластичными свойствами

Цемент	Состав, % по массе			Плотность, кг/м ³	Температура, °С	Предел прочности, МПа		Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа
	Резиновая крошка	Жидкое стекло	Отходы асбестового производства			на изгиб	на сжатие	
59,5	9,5	14,1	16,9	1400	22	1,6	3,3	1,0
59,5	9,5	14,1	16,9	1400	75	3,0	7,5	1,3
50,5	11,8	16,2	21,5	1380	22	1,5	2,9	0,7
50,5	11,8	16,2	21,5	1380	75	2,7	7,6	0,9

Примечание. Растекаемость 18 см.

с образованием химически активных волокон, имеющих «дырки» на поверхности; использование кристаллохимических интенсификаторов твердения цементной матрицы (КИТ); механохимическая активация компонентов путем совместной обработки в помольно-смесительных установках типа дезинтегратора; модификация цементной матрицы посредством введения полимерных модификаторов-структурообразователей; химическая активация реакционной поверхности макроармирующих компонентов; введение расширяющих компонентов, способствующих дополнительному обжатию арматуры и увеличению физико-химического взаимодействия на границе раздела волокно—матрица, а также дополнительному «макроармированию»; модификация жидкости затворения ее минерализацией и введением реагентов — понизителей аутогезии и промоторов адгезии.

Изложенные принципиальные положения были использованы при разработке высокоэффективных дисперсно-армированных тампонажных композиций широкого назначения для крепления скважин в сложных геолого-технических условиях.

Тампонажные растворы с оптимизированным гранулометрическим составом твердой фазы

Тампонажные цементы, как правило, многокомпонентные полидисперсные системы, приготовляемые совместным помолом или смешением предварительно размолотых компонентов в помольно-смесительных агрегатах. Наиболее широко распространены из них шаровые мельницы различной конструкции. Как известно, качество цементов определяется не только их химико-минералогическим составом и количественным соотношением гидравлически активных компонентов, инертных наполнителей и различных добавок, но и степенью из измельчения [19].

В заводских условиях степень измельчения (тонкость помола) тампонажных цементов определяется остатком на сите 008, который в соответствии с требованиями ГОСТ 1581—78 не должен превышать 15 %. Другой распространенный способ оценки степени измельчения цемента — определение удельной поверхности его частиц методом воздухопроницаемости. Практика показывает, что часто тампонажные цементы могут иметь одинаковый остаток на сите 008 и даже одинаковую удельную поверхность (определенную методом воздухопроницаемости), но значительно различаться по своим свойствам (табл. 3.71).

Это говорит о том, что указанные способы оценки степени измельчения тампонажных цементов неоднозначны и не могут применяться для контроля качества его помола и регулирования свойств цемента в целом. Было известно, что основная характеристика степени измельчения любого полиминерального порошка, в том числе цемента, — его гранулометрический (фракционный) состав — количественное распределение частиц цемента по тем или иным группам крупности [19]. Однако данных по гранулометри-

Таблица 3.71

Состав и свойства исходных материалов

Номер группы	Состав композиции, мас. ч		Номер цемента	Удельная поверхность, м ² /кг	Остаток на сите 008, %	В/Ц	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на сжатие через 2 сут, МПа
								начало	конец	
I	Серийный тампонажный цемент (ТЦ)		1	283	9,60	0,5	25	2-40	3-55	14,0
			2	289	3,72	0,5	22	2-30	3-25	24,0
			3	321	2,16	0,5	19,5	2-15	3-15	24,5
			3 ^a	371	0,74	0,5	17,5	2-00	3-00	28,0
			4	464	0,26	0,5	13	1-55	3-00	30,0
			5	513	0,20	0,5	9,5	1-50	2-50	34,0
			6	606	0,12	0,5	—	1-40	2-42	38,0
			13	614	—	0,5	—	1-10	2-15	47,5
			14	728	—	0,5	—	1-00	1-55	54,0
II	Облегченный тампонажный цемент	ТЦ 50, опока 50	1	1190	4,94	1,1	25	2-45	5-30	5,5
			2	1600	1,72	1,1	16	2-25	5-00	9,7
			3	1845	1,03	1,1	13,5	1-45	4-00	12,0
			4	2100	0,37	1,1	9	1-20	3-20	14,3
		ТЦ 70, опока 30	1	891	2,82	1,0	25	2-50	4-30	7,0
			2	1160	0,94	1,0	22	2-00	2-50	11,7
			3	1322	0,25	1,0	19	1-30	2-40	13,0
			4	1556	0,28	1,0	17	1-20	2-20	16,0
		ТЦ 75, бентонит 25	1	358	0,69	1,0	22	2-10	3-40	4,0
			2	504	0,15	1,0	17	1-50	3-15	4,5
			3	653	1,00	1,0	15	1-20	2-55	5,5
			4	670	0,47	1,0	13	0-55	1-50	6,0
III	Облегченный расширяющийся тампонажный цемент	ТЦ 55, опока 35, известь 15	1	1056	2,86	0,9	20,5	2-55	6-00	10,0
			2	1176	0,50	0,9	18	2-40	5-30	11,0
			3	1152	0,22	0,9	15	2-20	5-00	12,8
			4	2015	0,10	0,9	13	2-00	4-30	13,0
		ТЦ 50, опока 35, хроматный шлам 20	1	933	9,7	0,8	20	2-00	4-20	4,8
			2	1249	2,14	0,8	18	1-45	3-30	10,3
			3	1533	0,76	0,8	15	1-30	3-00	14,5
			4	1623	0,52	0,8	13	1-10	2-40	15,0
IV	Расширяющийся тампонажный цемент	ТЦ 100, опока 5, известь 15	1	383	4,66	0,5	19	2-10	3-50	16,0
			2	503	1,38	0,5	17	1-50	3-10	19,5
			3	600	0,54	0,5	16	1-25	2-40	21,7
			4	690	0,26	0,5	13	1-10	2-30	23,0

Номер группы	Состав композиции, мас. ч	Номер цемента	Удельная поровая поверхность, м ² /кг	Остаток на сите 008, %	В/Ц	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч—мин		Прочность на сжатие через 2 сут, МПа
							начало	конец	
IV	ТЦ 100, песок 20, известь 15	1	365	3,70	0,5	19	1—55	2—30	12,0
		2	485	0,86	0,5	17,5	1—30	1—55	16,0
		3	584	0,54	0,5	13	1—10	1—40	17,0
		4	628	0,32	0,5	9	0—50	1—15	18,5
	ТЦ 60, песок 40, хроматный шлам 20	1	362	8,18	0,5	19,5	2—20	3—05	4,5
		2	422	2,20	0,5	17	1—50	2—45	3,3
		3	542	1,34	0,5	13	1—10	2—20	11,2
		4	614	0,46	0,5	—	0—50	2—00	14,0
	ТЦ 60, песок 40, известь 15	1	427	2,36	0,5	19	1—15	1—30	9,3
		2	490	0,72	0,5	17,5	1—00	1—25	13,9
		3	600	0,32	0,5	13,5	0—55	1—10	17,3
		4	655	0,14	0,5	10	0—50	1—00	19,5
V	Утяжеленный тапонажный цемент	1	266	7,83	0,38	21,5	1—50	4—00	14,6
		2	276	5,42	0,38	20	1—35	3—45	18,6
		3	349	1,99	0,38	18	1—25	3—40	20,6
	ТЦ 40, магнетит 60	1	225	21,52	0,35	25	2—10	5—40	7,8
		2	259	15,69	0,35	24	1—55	5—35	8,3
		3	284	7,04	0,35	21,5	1—35	5—20	8,7
	ТЦ 50, пиритные огарки 50	1	462	5,48	0,5	22	6—40	12—50	8,3
		2	496	4,53	0,5	20,5	6—00	11—50	11,7
		3	560	1,32	0,5	20	5—30	9—20	11,0
	ТЦ 50, гематит 50	1	410	13,36	0,46	18	2—40	7—20	8,0
		2	542	5,93	0,46	16	2—20	6—10	9,2
		3	723	2,84	0,46	13	2—15	5—55	10,2

ческому составу тампонажных цементов до 1973 г. практически не было, что объясняется как трудностью его определения, отсутствием необходимых приборов, так и отсутствием возможности направленно изменять его состав при помоле цемента, осуществляемом обычно в шаровых мельницах по открытому циклу.

Работами В. С. Данюшевского и его учеников в 1965—1970 гг. была доказана возможность эффективного применения для измельчения и активации тампонажных материалов дезинтегратора [21, 22]. При этом было установлено, что свойства цементов, приготовленных с применением дезинтегратора, существенно отличаются от таковых, измельченных до той же удельной поверхности обычным способом в шаровой мельнице. Было высказано предположение, что одна из основных причин этого — различие гранулометрического состава цемента. Для подтверждения этого предположения нами совместно с Э. А. Липсоном был исследован механизм дезинтеграторного измельчения и активации тампонажных смесей. При этом изучались особенности: гранулометрического и минералогического составов; морфологии и микрорельефа поверхности частиц цемента, измельченного и дезинтеграторе, по сравнению с измельчением его обычным способом (в шаровой мельнице); микроструктуры цементного камня, полученного на их основе; изменение тонкой структуры частиц цемента в процессе дезинтеграторной обработки. Для этого комплексно применялись просвечивающая и растровая электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс, количественный рентгеноструктурный анализ, метод БЭТ и др. Рассев цемента на фракции проводился методом элютриации с помощью турбинной суперцентрифуги — элютриатора БАКО (фирмы «Етаблишментней», Франция). Гранулометрический состав определялся методами седиментации в керосине на приборе «Сарториус» (ФРГ) и установке «Миллипор» (США—Франция).

В качестве исходных материалов были взяты клинкеры Вольского цементного завода, которые вместе с 4 % гипса измельчались при различных режимах обработки в дезинтеграторе Д-7210 и (для сравнения) в шаровой мельнице. Изучение гранулометрического состава полученных таким образом цементов показало, что дезинтегратор позволяет изменять состав цемента даже при одинаковой степени его измельчения (определяемой обычными способами по остатку на сите 008 или по $S_{уд}$ методом ПСХ) в очень широких пределах. Так, при сравнительно небольших скоростях соударений частиц (до 100 м/с, что соответствует $S_{уд} \approx 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) цемент после дезинтегратора на 83,7 % состоит из частиц радиусом от 2 до 20 мкм, в то время как после шаровой мельницы 22 % частиц имеют размер от 42 до 85 мкм. При более интенсивном режиме измельчения в дезинтеграторе ($v \leq 250 \text{ м/с}$, $S_{уд} \sim 700 \text{ м}^2/\text{кг}$) содержание частиц радиусом до 20 мкм составляет уже 97 %. Естественно, такое изменение гранулометрического состава цемента сказывается на его свойствах.

Методом количественного рентгеноструктурного анализа было также установлено, что химико-минералогический состав отдельных фракций тампонажных цементов, измельченных в дезинтеграторе и (для сравнения) в шаровой мельнице, различен: мелкие фракции цементов дезинтеграторного помола содержат значительно меньше легко гидратирующихся алюминатов и гипса и больше — медленно гидратирующихся силикатов (табл. 3.72).

Этим может быть объяснено повышение подвижности цементного раствора, обычно наблюдаемое у тампонажных цементов дезинтеграторного помола. Характерно, что при обработке в дезинтеграторе обычного тампонажного цемента до удельной поверх-

Таблица 3.72

Минералогический состав отдельных фракций тампонажных цементов, измельченных в дезинтеграторе и в шаровой мельнице

Размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	Содержание минералов, %			
		C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Помол в дезинтеграторе					
0—7	3,55	63,63	18,19	6,06	12,12
7—12	9,57	66,68	15,63	6,25	11,44
12—15,5	13,76	69,07	13,41	6,18	11,34
15,5—30	22,76	68,04	14,43	6,19	11,34
30—40	36,31	61,11	20,01	5,55	13,33
40 (проход че- рез сито 004)	21,29	65,64	15,98	6,67	12,31
40—60	50,00	61,11	20,01	5,55	13,33
60—80	70,00	62,23	20,00	4,44	13,33
80—125	102,5	59,02	21,86	6,56	12,56
> 125	412,5	51,20	21,86	6,01	10,93
(125—700)					
Исходный цемент	—	64,65	18,18	6,06	11,11
Помол в шаровой мельнице					
0—7	3,55	69,07	13,40	7,22	10,31
7—12	9,57	69,77	12,31	6,63	11,29
12—15,5	13,76	70,83	11,46	6,65	11,46
15,5—30	22,76	11,26	11,50	6,34	11,00
30—40	36,31	66,60	15,60	6,36	11,13
40 (проход че- рез сито 004)	21,29	65,90	17,36	6,12	11,22
40—60	50,00	62,37	19,35	5,38	12,90
60—80	70,00	61,10	20,00	5,55	13,35
80—125	102,80	61,87	19,35	7,02	12,36
125—700	412,50	59,79	32,82	5,98	11,41
700—1000	659,60	60,20	20,45	6,45	12,90
Исходный цемент	—	64,30	18,36	6,12	11,22

ности порядка $(4 \div 5) \cdot 10^2$ м²/кг также наблюдаются более узкие пределы фракционного состава и те же различия в химико-минералогическом составе отдельных фракций, хотя и не в такой степени, как при дезинтеграторном помоле клинкера.

Исследования особенностей микроморфологии поверхности частиц, получаемых размолотом в дезинтеграторе и шаровой мельнице, с помощью оптического и электронных (просвечивающего и растрового) микроскопов показали, что шаровая мельница дает сильно сглаженную в результате истирания поверхность частиц (рис. 3.15, б на вкладке). При помоле же в дезинтеграторе частицы имеют многочисленные внешние дефекты поверхности в виде трещин, царапин, сколов и пр. (рис. 3.15, а), в результате чего действительно вступающая в реакцию поверхность кристаллов минералов (активная реакционная поверхность) оказывается значительно большей. Это подтверждается измерением истинной удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота [43]. По методу БЭТ удельная поверхность тампонажных цементов дезинтеграторного помола составляет порядка $7,6 \times 10^3$ м²/кг, в то время как для цементов, размолотых в шаровой мельнице, она равна $3,25 \cdot 10^3$ м²/кг, т. е. вдвое меньше. Этим фактом можно хорошо объяснить более высокую степень гидратации цементов при их измельчении в дезинтеграторе (удельные поверхности этих цементов по методу ПСХ-4 примерно равны).

Было высказано предположение, что приложение к частицам цемента при его измельчении в дезинтеграторе значительных ударных воздействий приводит к изменениям в тонкой структуре вещества и на атомарном уровне. Для его подтверждения частички песка (α -кварца), измельченного в дезинтеграторе, изучались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); было установлено различие в спектрах ЭПР с возрастанием скоростей соударений частиц. Эти изменения в веществе могут быть вызваны образованием разрывов по связям (Si-O-Si) α -кварца и образованием свободных радикалов, что приводит к повышению химической активности вещества. В то же время аналогичные исследования не показали каких-либо существенных искажений кристаллической решетки и аморфизации α -кварца при его измельчении в шаровой мельнице.

Следовательно, значительное повышение реакционной активности частиц тампонажных цементов, обработанных в дезинтеграторе, объясняется наличием на их поверхности пограничного слоя свободных радикалов и в объеме частиц — многочисленных дефектов (макродефекты типа трещин, сколов, пор и т. д. и атомарно-молекулярного порядка — искажения кристаллической решетки минералов, вплоть до ее необратимых деформаций и полного разрушения, разрывы химической связи, твердофазовые и полиморфные превращения).

Наличие установленных специфических эффектов говорит о том, что при дезинтеграторной обработке имеется механохимическая активация тампонажных смесей, которая приводит к значи-

тельному улучшению их качества и технологических характеристик [22].

Таким образом, было установлено, что применение современных помольно-смесительных устройств типа дезинтеграторов позволяет регулировать гранулометрический состав в широких пределах; это сделало возможным поставить вопрос об оптимизации процесса помола тампонажных цемента.

Решение этой проблемы позволит значительно улучшить качество цементного раствора и камня на его основе при существенном снижении энергозатрат на помол без каких-либо изменений технологии производства и применения тампонажных цемента. Поэтому проблема исследования гранулометрического состава тампонажных цемента и возможности его регулирования с целью оптимизации, а также влияния этого состава на важнейшие технологические свойства тампонажных цемента весьма актуальна как с научной, так и с практической точки зрения.

Поэтому была поставлена задача исследования гранулометрического состава большого количества (более 70) как известных ранее, серийно выпускаемых промышленностью, так и разработанных нами специальных тампонажных цемента, степени дисперсности и назначения. Кроме определения гранулометрического состава, была поставлена задача выяснения возможности его регулирования в максимально допустимых пределах с целью улучшения качества тампонажного цемента за счет оптимизации процесса его помола. Представляло также интерес установление наличия функциональной взаимосвязи между гранулометрическим составом различных тампонажных цемента и их важнейшими технологическими свойствами для возможного «предсказания» их еще на стадии помола цемента без проведения технологических испытаний, т. е. создание научно обоснованных предпосылок для получения в процессе помола тампонажных материалов с заранее заданными свойствами. Предусматривалась разработка научно-технических рекомендаций по определению гранулометрического состава тампонажных цемента в заводских условиях для экспресс-контроля процесса его измельчения.

Исследовались как стандартные, так и разработанные авторами облегченные, облегченные расширяющиеся и утяжеленные тампонажные цементы (см. табл. 3.71), изготовленные смешением или помолом компонентов в лабораторном дезинтеграторе модели Д-7210 и в шаровой мельнице [43]. Гранулометрический состав цемента изменялся путем изменения режима дезинтеграторной обработки — времени обработки, типа корзин и частоты вращения.

Рассев тампонажных цемента на 7 фракций с размером частиц 0—40; 40—63; 63—80; 80—105; 105—125; 125—177; 177—210 мкм и более осуществлялся на аппарате для просеивания цемента конструкции Гипроцемента. Фракционный анализ частиц цемента размером менее 40 мкм, а также в интервале 0—100 мкм осуществлялся методом седиментации в керосине. Рассев тампо-

нажных цементов в интервале 0—40 мкм со средним размером частиц 1,93; 2,73; 7,10; 12,03; 15,49; 30,03; 38,22; 42,58 мкм на восемь фракций с их выделением осуществлялся методом сепарационного анализа на элютриаторе БАКО.

Анализ тампонажных цементов в полном интервале размеров из частиц (0—300 мкм) осуществлялся на приборе «Миллипор». Удельная поверхность тампонажных цементов определялась методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-4 конструкции ВНИИНСМ, а минералогический состав отдельных фракций тампонажных цементов — методом количественного рентгеноструктурного анализа на дифрактометре типа УРС-50ИМ с использованием в качестве внутреннего эталонного вещества CaF_2 с $d/n = 3,16 \text{ \AA}$. В качестве аналитических линий были взяты: для C_3S — $3,03 \text{ \AA}$, для $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — $2,86 \text{ \AA}$, для C_3A — $2,68 \text{ \AA}$, для C_4AF — $2,63 \text{ \AA}$. Основные технологические свойства тампонажных растворов (седиментационная устойчивость, водоотделение, плотность, растекаемость, сроки схватывания, время загустевания) и камня на его основе (предел прочности при одноосном сжатии, водопроницаемость, общая пористость и пр.), определялись по известным методикам. Физическая структура цементного камня исследовалась методом растровой электронной (сканирующей) микроскопии.

В результате проведенных совместно с Х. Аль-Варди исследований было установлено, что для стандартных ТЦ заводского помола характерно низкое содержание наиболее гидравлически активных мелких фракций. Так, содержание фракций 0—5 мкм составляет около 12 %; фракций 5—40 мкм, как правило, около 50 %; общее содержание частиц размером до 40 мкм составляет около 60 %.

Автором доказана возможность регулирования гранулометрического состава серийных ТЦ изменением режима дезинтеграторной обработки, что увеличивает содержание фракций 0—5 мкм с 12 до 64 % и более, причем общее содержание фракций 0—40 мкм может достигнуть 99 %. Это приводит к повышению гидравлической активности вяжущего в целом, так как благодаря наличию большого количества мелких частиц (не только легконизмельчаемых гипса и C_3A , но и обычно трудноразмалываемых высокоактивных C_3S и C_4AF) процесс твердения значительно интенсифицируется.

Это хорошо подтверждается характером изменения предела прочности цементного камня при сжатии для температур 22 и 75 °С: при 22 °С прочность возрастает с увеличением доли мелких фракций в ранние сроки твердения (до 7 сут), а для 75 °С — в более поздние сроки (до 90 сут). Однако при повышении температуры с 22 до 75 °С наблюдается тенденция к снижению прочности камня у цементов, состоящих в основном из мелких фракций (0—5 мкм). Предполагается, что мелкие фракции обеспечивают быстрый рост прочности в начальный период твердения, а средние фракции размером 10—40 мкм — в более поздний период. Эти фракции гидратируются более медленно, чем фракции 0—5 и

5—10 мкм, но уже после 7 сут твердения при содержании в достаточном количестве они повышают прочность цементного камня. Следовательно, гранулометрический состав тампонажных цемента должен быть оптимальным и для разных температур его применения.

Полученные результаты были обработаны методами корреляционного анализа. Для выявления взаимосвязи между гранулометрическим составом и свойствами тампонажных цемента был введен параметр D :

$$D = \frac{R_1 \Pi_1 + R_2 \Pi_2 + \dots + R_n \Pi_n}{\Pi_1 + \Pi_2 + \dots + \Pi_n} \quad \text{или} \quad D = \frac{\sum R_i \Pi_i}{\sum \Pi_i},$$

где R_i — средний размер частиц в диапазоне измерения, мкм; Π_i — содержание фракции данного диапазона измерения, %.

Параметр D характеризует дисперсность тампонажного цемента с точки зрения его гранулометрического состава в целом. Так как его величина близка к величине среднего размера всех частиц цемента, он был назван условно-средним размером частиц. При обработке данных методом корреляционного анализа была обнаружена линейная зависимость между свойствами цемента y (растекаемость, сроки схватывания, время загустевания, прочность на сжатие и водопроницаемость) и $D(x)$, выражающаяся линейным уравнением регрессии $y = ax + b$. Коэффициент корреляции, характеризующий степень линейной взаимосвязанности x и y , оказался достаточно высоким (0,85—0,99) и вычислялся по формуле

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n} \sum (x_i y_i) - \bar{x} \bar{y} \right]}{\sigma_x \sigma_y},$$

где $x = D_i$ — параметр, характеризующий условно-средний размер частиц; y_i — параметр, характеризующий свойства цемента (P — растекаемость, H — начало и K — конец схватывания; T_3 — время загустевания; $\sigma_{сж}$ — прочность на сжатие; $K_{пр}$ — водопроницаемость); n — число опытов.

С учетом указанных параметров, линейное уравнение регрессии приводилось к виду

$$y = \bar{y} + r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} (x - \bar{x}),$$

где σ_x , σ_y — среднеквадратические отклонения; $r \sigma_y / \sigma_x$ — угловой коэффициент (коэффициент регрессии y по x). Исследовались следующие составы тампонажных композиций (мас. ч.):

обычный тампонажный цемент ТЦ;

облегченные — ТТЦ-1 : ТЦ (50) + опока (50), ТТЦ-2 : ТЦ (70) + опока (30); гельцемент : ТЦ (75) + бентонит (25);

облегченные расширяющиеся цементы — ОРТЦ-1 : ТЦ (55) + СаО (15) + опока (35), ОРТЦ-3 : ТЦ (50) + хроматный шлак (20) + опока (35);

расширяющиеся цементы — РТЦ-1: ТЦ (100) + СаО (15) + опока (5), РТЦ-2: ТЦ (100) + СаО (15) + песок (20), РТЦ-3: ТЦ (60) + СаО (15) + песок (40), РТЦ-4: ТЦ (60) + хроматный шлак (20) + песок (40);

утяжеленные цементы — УТЦ-1: ТЦ (60) + магнетит (40), УТЦ-2: ТЦ (40) + магнетит (60), УТЦ-3: ТЦ (50) + пиритные огарки (50), УТЦ-4: ТЦ (50) + гематит (50).

Для каждого из тампонажных цементов были получены уравнения линейной регрессии. С помощью этих уравнений, зная гранулометрический состав, можно расчетным путем с достаточно высокой точностью предсказать все важнейшие технологические свойства тампонажных цементов еще на стадии их помола без проведения технологических испытаний. Таким же образом, исходя уже из конкретных требований к качеству тампонажного цемента (например, к прочности), можно определить для него оптимальную величину D , т. е. гранулометрический состав.

Установлено, что для обычных ТЦ оптимальная величина D находится в интервале 12—15 мкм; для ТЦ повышенной степени дисперсности — в интервале 8—9 мкм. Уравнения регрессии для основных типов исследованных цементов даны в табл. 3.73.

Для ТТЦ заводского помола характерны низкое содержание фракций 0—5 мкм, которое составляет около 20 %; содержание фракций 40—210 мкм — около 31 %. При дезинтеграторной обработке ТТЦ-1 можно регулировать его гранулометрический состав так, что содержание фракции 0—5 мкм увеличивается в 2 раза и более, в то время как содержание фракций 40—210 уменьшается в 15—20 раз. Это сильно повышает прочность цементного камня ТТЦ для всех сроков твердения, что весьма важно, так как прочность камня облегченных цементов обычно мала.

Увеличение прочности камня на основе ТТЦ-1 создает большой резерв и позволяет использовать его в более широком диапазоне плотностей. Так, по мере увеличения в цементе содержания фракций 0—5 мкм его водопотребность увеличивается до $V/C=1,6$ при сохранении растекаемости 18 см и более, а плотность раствора снижается до ~ 1300 кг/м³, прочность цементного камня превышает таковую для ТТЦ заводского помола.

Исследование зависимостей прочности и сроков схватывания ТТЦ-1 от условно-среднего размера частиц цемента показало, что при растекаемости 18 см оптимален тот гранулометрический состав, при котором $D=14$ мкм для $V/C=1,1$ и $D=6,3$ мкм для $V/C=1,6$. Для получения более прочного цементного камня ТТЦ и уменьшения влияния влажности вводимой в смесь опоки часто прибегают к уменьшению количества опоки в смеси от 55 до 30 мас. ч. Была доказана возможность направленного регулирования гранулометрического состава такого ТТЦ, что, естественно, изменяет свойства раствора и камня на его основе. Так, прочность камня ТТЦ-2 в 2-суточном возрасте увеличивается примерно в 2 раза при увеличении содержания фракции 0—5 мкм от 21 до 58 %, т. е. с уменьшением D с 26 до 6 мкм. С точки зрения

Уравнения регрессии, описывающие взаимосвязь гранулометрического состава с технологическими свойствами для основных видов исследованных тампонажных цементов

ТЦ обычного состава		Облегченные ТЦ	
Обычный ТЦ заводского помола	ТЦ повышенной степени дисперсности ($\Phi < 40$ м.км)	ТТЦ-1	ТТЦ-2
$P = 5,48 + 0,71D$ $H = 214,4 + 14,47D$ $K = 352,5 + 14,74D$ $H = 91,4 + 2,4D$ $K = 154,14 + 2,07D$ $T = 77 + 3,74D$ $\sigma_{сж} = 202 - 2,65D$ $\sigma_{сж} = 385,4 - 6,6D$	$H = 264 + 15,38D$ $K = 288,9 + 31,6D$ $H = 48,94 + 8,16D$ $K = 117,33 + 5,82D$ $\sigma_{сж} = 348,2 - 31,3D$ $\sigma_{сж} = 524,1 - 41,8D$	$H = 469,4 + 108D$ $K = 588,3 + 20,2D$ $H = 68,86 + 3,8D$ $K = 185,2 + 6,3D$ $T = 19,18 - 7,055D$ $\sigma_{сж} = 15,4 - 0,42D$ $\sigma_{сж} = 162 - 1,43D$ $K_{пр} = (2,12D - 10,8) \cdot 10^{-1}$ $K_{пр} = 0,023D - 0,0123$	$P = 16,0 + 367D$ $H = 57,8 + 4,46D$ $K = 101,2 + 6,54D$ $\sigma_{сж} = 171,6 - 4,08D$ $K_{пр} = (7,4 + 2,6D) \cdot 10^{-4}$ Гельцемент $P = 3,88 + 1,34D$ $H^1 = 8,827 + 9,166D$ $K^1 = 68,77 + 11,47D$ $\sigma_{сж} = 73,13 - 2,5D$ $K_{пр} = (11,3D - 71,62) \cdot 10^{-3}$
Облегченные расширяющиеся ТЦ		Расширяющиеся ТЦ	
ОРТЦ-1	ОРТЦ-3	РТЦ-1	РТЦ-2
$P = 11,86 + 0,67D$ $H^1 = 113,4 + 4,72D$ $K^1 = 255,8 + 7,9D$ $\sigma_{сж}^1 = 128,4 - 1,52D$	$H^1 = 68,33 + 18,3D$ $K = 139,6 + 4,13D$ $\sigma_{сж} = 179 - 4,43D$	$P^1 = 11,99 + 0,326D$ $H = 97,89 + 11,36D$ $K = 153,04 + 14,22D$ $H^1 = 51,825 + 3,59D$ $K^1 = 127,34 + 4,415D$ $\sigma_{сж} = 195,73 - 5,32D$ $\sigma_{сж} = 256,345 - 4,276D$	$P = 4,54 + 0,57D$ $H^1 = 32,95 + 3,75D$ $K^1 = 54,15 + 4,34D$ $\sigma_{сж} = 210,23 - 4D$
Утяжеленные ТЦ			
УТЦ-1	УТЦ-2		

РТЦ-3		РТЦ-4	
$H^I = 51 + 1,7D$ $K^I = 192,25 + 13,6D$ $\sigma_{сж} = 287,6 - 4,1D$ $K_{пр}^I = (1,8D - 22,2) \cdot 10^{-3}$	УТЦ-3	$H^I = 36,87 + 1,96D$ $K^I = 49,31 + 22,84D$ $\sigma_{сж} = 244,7 - 8,03D$ $K^I = (2,683D - 11,1) \cdot 10^{-3}$	$H^I = 42,8 + 3,37D$ $K^I = 111 + 2,57D$ $\sigma_{сж} = 159,2 - 3,8D$ $K^I_{пр} = (14 - 3,36D) \cdot 10^{-3}$
$H = 119 + 0,99D$ $\sigma_{сж} = 113,5 - 0,84D$ $K_{пр}^I = (2,92D - 6) \cdot 10^{-3}$	УТЦ-4		
$H^I = 244 + 5,5D$ $\sigma_{сж} = 162,84 - 2,75D$ $K_{пр}^I = (4D - 47) \cdot 10^{-3}$			

Примечание. Растекаемость R , см; сроки схватывания при 22 °С: начало H , конец K ; сроки схватывания при 75 °С: мин: начало H' , конец K' ; время загустения при 75 °С: T , мин; пределы прочности на сжатие: при 22 °С $\sigma_{сж} \cdot 10^{-1}$ МПа, при 75 °С $\sigma_{сж} \cdot 10^{-1}$ МПа; водопроницаемость камня через 2 сут: при 22 °С $K_{пр} \cdot 10^{-15}$, м², при 75 °С $K'_{пр} \cdot 10^{-15}$, м².

растекаемости и прочности область оптимального D для РТЦ-2 находится в интервале 8—10 мкм.

Были также получены интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для облегченного тампонажного цемента с добавкой бентонита — гельцементы. Анализ этих кривых показывает, что с увеличением содержания мелких фракций 0—5 мкм прочность камня в первые 7 сут увеличивается, а затем наблюдается ее некоторое снижение (для цементов, содержащих более 40 % фракций 0—5 мкм). Исследование зависимости предела прочности и сроков схватывания гельцементов от условно-среднего размера его частиц D показывает, что для растекаемости 18 см и более $D_{опт} = 9 \div 10$ мкм.

Изучалось также влияние гранулометрического состава на свойства разработанных в МИНХиГП расширяющихся тампонажных цементов (РТЦ) на оксидной основе (в частности, с добавкой окиси кальция). Анализ результатов исследований РТЦ-1, применяемого в основном для цементирования скважин при температуре до 75 °С, показывает, что как при 22, так и при 75 °С наблюдается увеличение предела прочности цементного камня при сжатии по мере увеличения содержания мелких фракций, причем сохраняется тенденция к непрерывному нарастанию прочности со временем, хотя скорость этого нарастания постепенно уменьшается. Оптимальная величина D для данного цемента при $B/C = 0,5$ находится в интервале 14—16 мкм.

Аналогичный вывод был сделан для РТЦ-2 с добавкой 20 % песка для применения при температурах до 90 °С, хотя для него также характерно некоторое снижение проч-

ности со временем с увеличением содержания мелких фракций.

Проводились идентичные исследования для РТЦ, предназначенных для более высоких температур. Показано, что увеличение содержания мелких фракций в РТЦ-3 с добавкой 40 % песка от 23 до 49 %, т. е. в 2 раза, приводит к увеличению прочности его камня также не менее чем в 2 раза. Оптимальная величина D для этого цемента с точки зрения оптимальных сроков схватывания составляет около 19 мкм, а при замене извести на 20 мас. ч. хроматного шлама область оптимального D находится в интервалах 18 и 21 мкм.

В работе был исследован гранулометрический состав и свойства разработанных нами облегченных расширяющихся тампонажных цементов (ОРТЦ) с добавками оксида кальция (ОРТЦ-1) и оксидов Са и Mg в виде хроматного шлама (ОРТЦ-3). Увеличение содержания мелких фракций в цементе до 69 % приводит к увеличению прочности ОРТЦ-1 в первые 2 сут, однако последующее их увеличение приводит к некоторому снижению прочности уже к 7 сут, но к 28 сут интенсивность такого снижения прочности уменьшается. Некоторое снижение прочности ОРТЦ-1 объясняется отсутствием в нем фракций 20—40 мкм. Для ОРТЦ-1, температурный интервал применения которого составляет 20—90 °С, оптимальная величина D находится в интервале 7—8 мкм при В/Ц=0,9, и в интервале 4—5 мкм при В/Ц=1,1. Увеличение содержания фракций 0—5 мкм в 2,5 раза приводит к увеличению прочности камня ОРТЦ-3 в первые 2 сут в 3 раза, причем постепенное повышение содержания мелких фракций сопровождается всегда ростом прочности. Для ОРТЦ-2, который рекомендуется к применению при температурах 90—120 °С, оптимальное D находится в интервале 14—15 мкм, увеличение D с повышением температуры в целом соответствует ранее сделанным выводам для обычного ТЦ.

Изучалось также влияние гранулометрического состава на свойства утяжеленных тампонажных цементов (УТЦ) различного состава. Для УТЦ-1 с магнетитом характерно то, что обусловленное технологией помола даже сравнительно небольшое изменение содержания мелких фракций 0—5 и 5—10 мкм приводит к значительному повышению их прочности. Так, увеличение содержания фракций 0—5 мкм с 12,2 до 19,6 % и фракций 5—10 мкм с 25,5 до 31,6 % приводит к повышению прочности с 14,6 до 20,6 МПа в 2-суточном возрасте, причем проницаемость цементного камня уменьшается при этом в 3 раза. С повышением содержания магнетита эти зависимости остаются в силе, хотя по абсолютной величине прочность уменьшается.

Область оптимального D для УТЦ с магнетитом находится при данных В/Ц=0,35 и 0,38 в интервале 20—22 мкм.

Исследовалась также взаимосвязь между гранулометрическим составом тампонажных цементов, химико-минералогическим составом различных фракций, его составляющих, и физической

структурой цементного камня. Анализом состава и свойств более 70 различных тампонажных цемента было установлено, что гранулометрический состав оказывает значительное влияние на все важнейшие свойства цементного раствора и камня на его основе.

Предполагалось, что те или иные фракции цемента бывают переобогащены по сравнению со средним содержанием определенных клинкерных минералов. Для проверки этого предположения ряд цемента разделили на 15 фракций (в том числе на 8 фракций в интервале 0—40 мкм) и методом количественного рентгеноструктурного анализа определили содержание важнейших минералов C_3S , β - C_2S , C_3A и C_4AF в каждой фракции, после чего установили зависимость содержания указанных минералов (в %) от среднего размера частиц цемента в исследованных интервалах фракций.

Гипотеза подтвердилась: практически независимо от типа цемента и завода-изготовителя (при помоле в шаровой мельнице) и независимо от способа помола (в шаровой мельнице или в дезинтеграторе) содержание каждого минерала в цементе имеет свои максимумы и минимумы в определенных, постоянных для каждого минерала интервалах размера частиц цемента. Так, максимальное количество C_3S содержится в мелких частицах цемента размером от 3 до 12 мкм, минимальное же его количество содержится в более крупных частицах цемента размером 50—100 мкм, причем содержание C_3S во фракциях 0—12 мкм превышает его содержание в исходном цементе на 25—30 %, а во фракциях 50—100 мкм оно в 1,5—2 раза меньше, чем в исходном цементе.

Содержание β - C_2S в различных фракциях цемента в целом изменяется аналогично C_3S , хотя для цемента дезинтеграторного помола минимальное его содержание сдвигается влево в интервале от 12 до 40 мкм. Максимальное количество C_3A и C_4AF также содержится в мелких частицах цемента размером от 2 до 10 мкм, а минимальное — в более крупных частицах цемента размером 70—90 и 50—90 мкм соответственно для цемента шарового помола; для цемента дезинтеграторного помола эти интервалы несколько иные. Это позволяет значительно интенсифицировать процесс твердения при повышении содержания мелких фракций в цементе до оптимальной, определенной для каждого цемента величины.

Было установлено также, что, изменяя гранулометрический состав цемента, мы тем самым изменяем химико-минералогический состав его отдельных частиц, что приводит к изменению скорости реакций гидратации и всех важнейших технологических свойств цементного камня, а также физической структуры цементного камня. Это подтверждается данными об изменении проницаемости. Была предложена гипотеза, по которой физическая структура цементного камня (в частности, микроморфология его поверхности, пористость и проницаемость) определенным образом обуславливается его гранулометрическим составом, особенно в

ранние сроки твердения. Значит, они могут быть «запрограммированы» еще заранее, на стадии помола, и могут сравнительно легко при помоле регулироваться, если это необходимо.

Исследования микроморфологии скола цементного камня методом РЭМ подтвердили эту гипотезу и показали, что в ранние сроки (2 сут с момента затворения) цементный камень состоит в основном из частиц примерно того же преобладающего размера (D), что и исходный цемент, «склеенных» между собой гелем гидратных новообразований. Это характерно как для стандартных ТЦ более грубого помола, так и для ТЦ, состоящих из тонких фракций. Естественно, что если есть такая зависимость для частиц цемента, формирующих каркас цементного камня, то должна быть аналогичная зависимость и для пор, образованных этими частицами.

Для количественной оценки этих явлений нами была взята за основу известная номограмма В. С. Данюшевского и К. А. Джабарова, по которой можно определить зависимость между общей пористостью цементного камня E , средним радиусом пор R и водопроницаемостью $K_{пр}$ [21]. На основании имеющихся экспериментальных данных по гранулометрическому составу и водопроницаемости цементного камня 2-суточного твердения нами была определена зависимость $K_{пр}$ от условно-среднего размера частиц цемента D , которая носит линейный характер. Затем, зная экспериментально найденную общую пористость E при определенном значении D и водопроницаемости K , по номограмме находили R , установив таким образом зависимость R от D , которая, как оказалось, также носит линейный характер.

Установленные линейные зависимости водопроницаемости и среднего радиуса пор цементного камня от его гранулометрического состава, которые особенно ярко проявляются для ранних сроков твердения, говорят о реальной возможности направленного регулирования микроструктуры камня тампонажных цементов еще на стадии его помола, что имеет большое практическое значение.

Проведенные исследования показали необходимость характеризовать степень дисперсности тампонажных цементов через их гранулометрический состав и возможность его выражения параметром D . Однако известные способы определения гранулометрического состава цемента в процессе его помола либо сложны и дороги, либо требуют много времени (несколько часов). Поэтому нами был разработан упрощенный экспресс-способ определения параметра D петрографическим анализом частиц цемента в иммерсии, заключающийся в определении среднего диаметра либо самих частиц цемента в средней пробе (d_2), либо хорошо видимых кристаллов алита в них (d_1). Были составлены уравнения регрессии для d_1 , $d_2 = f(D)$ и установлено, что между этими величинами и параметром D существует линейная зависимость. Время определения параметра D этим способом для каждого вида тампонажного цемента в иммерсионном препарате с использованием обыч-

ного поляризационного микроскопа и данного калибровочного графика составляет несколько минут, что позволяет проводить оперативный контроль степени дисперсности тампонажного цемента в процессе его помола в заводских условиях.

Анализ получаемых результатов по этой части работы говорит о том, что гранулометрический состав тампонажных цемента во многом определяет их важнейшие технологические свойства — растекаемость, сроки схватывания и время загустевания, прочность, пористость и проницаемость. Изменяя гранулометрический состав при помоле цемента, можно регулировать указанные свойства, подбирая их для решения той или иной конкретной задачи. Это позволяет сделать вывод о необходимости обязательного введения при помоле тампонажных цемента контроля их гранулометрического состава с целью оптимизации степени их измельчения и технологических свойств.

Кроме известных в настоящее время достаточно сложных приборов для контроля гранулометрического состава цемента типа элютриатора «БАКО», системы «Миллипор» или автоматического седиментометра типа «Сарториус», могут быть рекомендованы метод седиментации в абсолютированном керосине, который мы предлагаем использовать в более широком диапазоне размеров частиц цемента (0—100 мкм, а не 0—40 мкм, как это делалось ранее), и разработанный нами экспресс-метод прямого определения D петрографическим анализом средней пробы цемента, наиболее подходящий для условий заводских лабораторий. Найденные закономерные зависимости основных технологических свойств тампонажных цемента от их гранулометрического состава были использованы при промышленном изготовлении тампонажных цемента для крепления скважин в сложных условиях с применением дезинтегратора в качестве помольно-смесительного агрегата.

Таким образом, наиболее простой и эффективный способ получения тампонажных растворов для цементирования скважин в многолетнемерзлых породах — щелочная минерализация среды затворения углекислым калием и поташом. Таким способом на основе стандартных цемента для «холодных» скважин могут быть получены как быстротвердеющие и незамерзающие тампонажные растворы нормальной плотности (КЩР), так и супероблегченные пеноцементные тампонажные растворы с высокой теплоизолирующей способностью (аэротам).

Для условий цементирования скважин в хемогенно-терригенных отложениях наиболее эффективны термосолестойкие тампонажные растворы со значительным расширением на окисной основе (нормальной плотности и облегченные), а также супероблегченные пеноцементные тампонажные растворы типа аэротам. Установленные положения механизма расширения позволили разработать основные принципы проектирования рациональных составов таких цемента для различных условий применения и промышленную технологию их изготовления.

Основные технологические свойства минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных условиях многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений могут быть значительно улучшены в результате оптимизации гранулометрического состава твердой фазы в процессе промышленного изготовления тампонажных смесей дезинтеграторным способом и применения метода дисперсного армирования твердеющей системы. Комплексное использование кристаллохимических методов регулирования процессов твердения тампонажных растворов при минерализации среды затворения и модифицировании твердой фазы в сочетании с оптимизацией ее гранулометрического состава и дисперсным армированием системы твердеющего цемента создает предпосылки для получения высокой технико-экономической эффективности при промышленном применении минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных условиях.

4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ЦЕМЕНТИРОВАНИИ СКВАЖИН В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ И УСЛОВИЯХ СОЛЕВОЙ АГРЕССИИ

Различные модификации минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин типа КЩР и аэротам в период 1976—1985 гг. успешно прошли опытно-промышленные испытания при цементировании нефтяных и газовых скважин в условиях низких положительных и отрицательных температур и рекомендованы к широкому промышленному применению.

Впервые промышленное внедрение минерализованных калийно-щелочных тампонажных растворов для цементирования скважин в многолетнемерзлых породах (ММП) было осуществлено в 1976 г. на Южно-Соленинском газоконденсатном месторождении. Применение КЩР в этих условиях оказалось технико-экономически эффективным даже при использовании для приготовления тампонажного раствора малоактивных «лежалых» тампонажных цементов различных заводов, в течение 1,5—2,5 лет хранившихся в естественно-влажных условиях Крайнего Севера и не соответствующих требованиям ГОСТ 1581—78 (начало схватывания — 26 ч; конец — 39 ч). Время ОЗЦ при этих условиях для КЩР составляло 6—10 ч, причем впервые при бурении на Южно-Соленинском ГКМ благодаря незамерзанию КЩР при $t < 0^{\circ}\text{C}$ удалось поднять цементный раствор до устья скважины; скважины выдержали проверку опрессовкой и были герметичными.

Экономический эффект от применения КЩР, по данным ВНИИГазпрома, обеспечивается сокращением затрат времени на крепление и ликвидацию осложнений и использованием «лежалого» цемента.

Большая экономия по ряду показателей, например, вследствие сокращения простоев скважин в процессе эксплуатации и обусловленной этим дополнительной добычи газа, сокращения резервного фонда газовых скважин, улучшения качества цементирования скважин, увеличения их долговечности, снижения газопроявлений и т. п., не может быть подсчитана по имеющимся методикам и отнесена в разряд ожидаемой (условной).

В 1976 г. было осуществлено также первое опытно-промышленное внедрение КЩР в ПО «Коминнефть» при цементировании обсадной колонны в ММП на экспериментально-модельной эксплуатационной скв. 100/3, находящейся в северной части Возейского нефтяного месторождения. При этом рядом были пробуре-

ны и для сравнения зацементированы обычным цементом, цементом с добавкой CaCl_2 и арктическим цементом пермафрост аналогичные скважины. Нами был использован для цементирования КЩР-3 с добавкой в качестве теплоизолирующего компонента супергранулированного керамзита (фракция до 20 мм) в количестве до 40 % (по объему). И в этом случае минерализованный тампонажный раствор был поднят до устья, качество цементирования соответствовало необходимым требованиям и, по данным ПечорНИПИнефти, было лучше, чем у использованных растворов аналогичного назначения (рис. 4.1).

Эта работа позволила сделать вывод о возможности успешного промышленного применения КЩР, в частности в сочетании с облегчающими добавками типа супергранулированного керамзита для существенного (в 1,5—2,5 раза) увеличения теплоизолирующей способности цементного кольца, что весьма важно для предотвращения предполагавшегося интенсивного растепления ММП. Для цементирования скв. 100-Возей ПО «Коминедь» был применен арктический цемент пермафрост, скважина оказалась негерметичной, по нашему мнению, из-за некачественного цементирования (см. рис. 4.1).

В 1979—1980 гг. в ПО «Коминедь» на Возейском нефтяном месторождении было проведено опытно-промышленное внедрение КЩР при цементировании направления и кондуктора эксплуатационной нефтяной скв. 1705-Пермокарбон: и в этом случае минерализованный раствор (КЩР-2 при $t_{\text{ММП}} \approx -1^\circ\text{C}$) был поднят

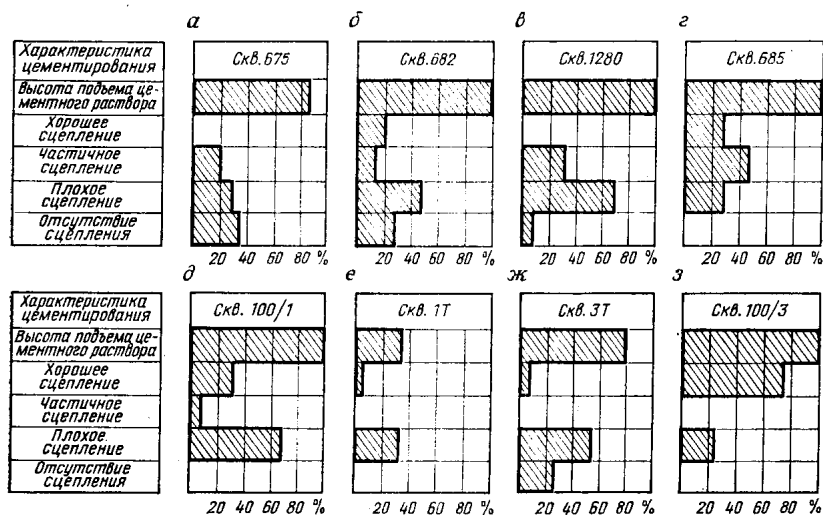


Рис. 4.1. Гистограммы качества сцепления цементного камня с обсадной колонной:

а—г — обычный цементный раствор; д — цементный раствор с CaCl_2 ; е, ж — раствор пермафрост; з — калийно-щелочной тампонажный раствор (КЩР)

до устья; время ОЗЦ составило ≈ 3 ч, скважина была герметичной. Таким образом, промышленное внедрение КЩР показало принципиальную возможность его практического использования для улучшения качества цементирования скважин в зоне распространения ММП. Следует отметить простоту приготовления и применения КЩР, возможность использования стандартных цемента и химреагентов, а также существующей техники и технологии цементирования.

Расчет экономии от промышленного применения КЩР в ПО «Коминнефть» определил следующие направления проявления экономического эффекта:

- сокращение сроков ОЗЦ;

- ликвидация осложнений, возникающих в результате замерзания цементного раствора в затрубном пространстве и растепления ММП при последующем бурении;

- возможность использования малоактивных «лежалых» цементов;

- улучшение качества цементирования скважин благодаря хорошему сцеплению КЩР с ММП и трубами, его высокой прочности в условиях контакта с ММП, отсутствию коррозии труб и оборудования (последние два направления и экономия за счет реализации дополнительного количества добытой нефти не учитывались из-за отсутствия фактических данных в стоимостном выражении).

Минерализованные тампонажные растворы типа КЩР эффективны и при промышленном использовании для цементирования скважин при низких положительных температурах ($5-7^{\circ}\text{C}$). В 1976—1978 гг. осуществлялось промышленное внедрение КЩР при цементировании артезианских скважин на объектах МСУ треста «Промбурвод» Минмонтажспецстроя СССР. Проявления экономического эффекта при промышленном применении КЩР для этих целей могут быть выявлены по следующим направлениям:

- сокращение времени ОЗЦ;

- возможность эффективного использования малоактивных «лежалых» цементов;

- сокращение затрат на дополнительную очистку воды при исключении возможности проникновения грунтовых вод в приемные части артезианских скважин из-за хорошего сцепления КЩР с обсадными трубами и породой;

- увеличение надежности охраны подземных вод в результате ликвидации аварий, связанных с проявлением межпластовых перетоков;

- продление срока эксплуатации водоносных горизонтов;

- отказ от повторных цементировок для обеспечения герметичности скважины.

Промышленное применение минерализованных тампонажных растворов типа КЩР для цементирования скважин в зоне много-

летнемерзлых пород и при низких положительных температурах позволяет обеспечить:

нормальные сроки схватывания, время загустевания и ОЗЦ;

высокие тиксотропные, адгезионные и физико-механические свойства, а также долговечность цементного камня при отсутствии спадов его прочности со временем и при растеплении;

отсутствие коррозии металла и цементного камня;

высокую морозостойкость цементного камня и его низкую проницаемость;

применение тампонажного раствора с широким диапазоном концентраций добавок без выпадения их в осадок при низких температурах и последующего снижения антиморозных свойств;

незамерзание жидкости затворения и тампонажного раствора при отрицательных температурах;

минимальную степень растворения мерзлых пород при их длительном контакте с раствором;

эффективное использование широкой гаммы известных реагентов (в том числе расширяющих оксидных добавок) для регулирования технологических свойств тампонажных растворов;

ускорение тепловыделения при твердении тампонажного раствора;

применение широкой гаммы различных добавок-теплоизоляторов для улучшения теплоизолирующей способности;

использование малоактивных «лежалых» цементах.

Таким образом, промышленное внедрение минерализованных тампонажных растворов типа КЩР для цементирования скважин при низких положительных и отрицательных температурах позволяет снять ряд имеющихся научно-технических проблем и является технико-экономически эффективным.

Первое опытно-промышленное внедрение низкотемпературной модификации минерализованных пеноцементных тампонажных растворов типа аэротам было осуществлено в 1977 г. при цементировании кондуктора скв. 1538 в ПО «Запсиббурнефть». Процесс цементирования длился 30 мин, раствор был поднят до устья; время ОЗЦ при $-1 \div -3$ °С составило 8 ч, опрессовка кондуктора на давление 10 МПа показала его герметичность. Разбуривание цементного камня при продолжении проводки ствола спустя 9 ч 40 мин показало высокую механическую прочность камня аэротам.

В 1977 г. с применением аэротам была зацементирована скв. 1442-Самотлор; при этом был отработан оптимальный вариант обвязки оборудования и основные элементы процесса цементирования: раствор был поднят до устья, время ОЗЦ составило 1,5 ч, скважина оказалась герметичной. Проверки этой скважины в 1978, 1979 и 1982 гг. показали, что характерных осложнений, связанных с растеплением ММП, при дальнейшем ее бурении до проектной глубины и эксплуатации не наблюдалось. Фактический экономический эффект от применения аэротам (по расчету ПЭО тампонажной конторы) был достигнут в результате сокращения

времени ОЗЦ с 16 до 1,5 ч, использования «лежалого» цемента, уменьшения плотности раствора, экономии цемента (порядка 8 т на одну скважину), сокращения потерь времени на ликвидацию осложнений из-за растепления ММП при дальнейшем бурении. Ряд важных преимуществ аэротам, как и для КЩР, учесть не удалось (уменьшение гидратообразования в интервале ММП, снижение скорости растепления ММП, отсутствие коррозии металла и т. д.).

Эффективность применения пеноцементов типа аэротам в качестве «пассивной» тепловой защиты скважины от растепления была показана нами совместно с В. Т. Седовым (в 1976 г.). Однако, несмотря на имеющийся опыт и положительные качества, пеноцементы типа аэротам еще сравнительно редко применяются в СССР для защиты скважин от осложнений, связанных с растеплением ММП. Одна из причин этого — отсутствие надежной методики расчета эффективности тепловой защиты скважин в ММП с помощью тампонажных материалов. Для теоретического обоснования возможности эффективного применения разработанных нами пеноцементов в качестве теплоизолятора в МИНХиГП им. И. М. Губкина (А. Д. Уланцев, Р. У. Танкаев) была разработана программа расчета теплового взаимодействия скважин с толщей ММП. Эта программа позволяет решать на ЭВМ двухмерную задачу о распространении тепла в однородной толще ММП с учетом того, что плавление (замерзание) льда в них происходит во всем интервале отрицательных температур, характерных для ММП.

В табл. 4.1 приведены полученные значения коэффициента теплопроводности цементного камня за кондуктором в различных вариантах расчета, где данные по пеноцементному камню приведены по результатам стендовых испытаний полностью водонасыщенных образцов. Приняты следующие условные обозначения: CaCl_2 — обычный цементный камень с добавкой наиболее распространенной соли CaCl_2 ; КЩР — невспененный цементный камень, полученный на основе калийно-щелочной жидкости затворения, пермафрост — низкотемпературный цемент.

Таблица 4.1

Материал	Теплопроводность при -5°C , Вт/(м·°C) при глубине скважины, м	
	20	500
CaCl_2	1,25	1,25
КЩР	0,70	0,70
Пермафрост	0,77	0,77
Аэротам	0,12	0,45

При расчетах были сознательно ужесточены условия, в которых находилась скважина в период бурения; было принято, что строительство скважины продолжалось 5 мес, при этом непрерывно осуществлялась циркуляция бурового раствора с температурой на устье $+35^\circ\text{C}$. После завершения строительства скважины в расчете принято, что сразу была начата эксплуатация, причем температура эксплуатационной колонны на устье была принята $+20^\circ\text{C}$, а у подошвы толщи ММП $+30^\circ\text{C}$ (эти температуры были замерены в скважине в период ее пробной эксплуатации).

Схематически конструкция скважины, окруженная мерзлыми породами, показана на рис. 4.2, а. С практической точки зрения наибольший интерес представляет мощность толщи мерзлых пород, примыкающих к стенке скважины, которая обозначена h . Пока h достаточно велика, устьевая обвязка скважины устойчива, смятие колонн, заколонные проявления, грифоны и прочие осложнения, связанные с мерзлотой, не грозят скважине. Поэтому при сравнительной оценке различных тампонажных материалов-теплоизоляторов мы использовали зависимости h от τ .

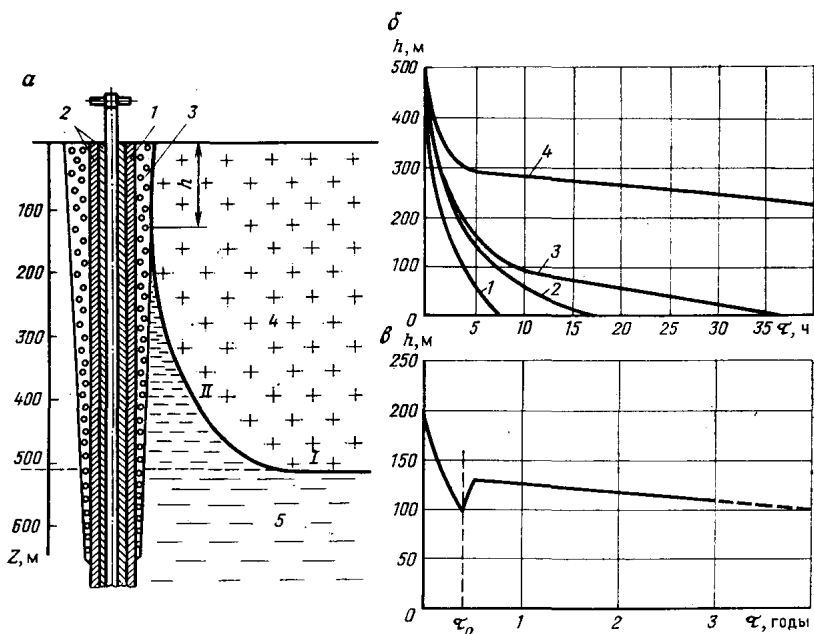


Рис. 4.2. Эффективность применения тампонажного пеноцемента для цементирования скважин в ММП:

а — схема конструкции скважины в ММП: 1 — кондуктор, 2 — цемент, 3 — пеноцемент, 4 — мерзлые породы, 5 — талые породы; 1 — подошва толщи ММП в ненарушенном состоянии, II — граница зоны протаивания ММП, вызванного бурением и эксплуатацией скважины; б — зависимости мощности толщи неоттаявших ММП у стенки скважины h от времени τ при цементировании кондуктора различными тампонажными материалами: 1 — цементный раствор с добавкой CaCl_2 , 2 — пермафрост, 3 — КЩР; 4 — аэротам, в — то же, при цементировании кондуктора аэротамом (τ_0 — время окончания бурения и начала эксплуатации скважины)

Результаты расчетов теплового взаимодействия скважин с толщей ММП при различных вариантах цементирования кондуктора говорят о том, что при цементировании кондуктора обычными тампонажными материалами оттаивание ММП на устье скважины начинается через 6—36 ч после начала бурения под промежуточную колонну; это вполне согласуется с наблюдениями на реальных скважинах (рис. 4.2, б, в). При данном масштабе времени оттаивание мерзлоты для скважины, кондуктор которой зацементирован аэротамом, не происходит, так как уже через 6 ч оно выходит на квазистационарный режим при мощности толщи неоттаявших ММП у стенки скважины около 280 м.

Полученная расчетная зависимость (рис. 4.2, в) говорит о том, что для принятых условий только пеноцемент типа аэротам позволяет защитить скважину от осложнений, связанных с мерзлотой, на несколько лет. Конечно, в условиях эксплуатации скважин с высокими дебитами и высокими пластовыми температурами нефти или газа этот срок сокращается. Поэтому для надежной защиты скважины на весь период эксплуатации месторождения следует в комплексе с цементированием кондуктора пеноцементом типа аэротам применять и другие виды «пассивной» защиты скважины, например теплоизолированные насосно-компрессорные или лифтовые трубы и т. п.

Опытно-промышленное внедрение термостойкой модификации минерализованного тампонажного пеноцементного раствора аэротам впервые было проведено В. В. Бондаренко в 1980 г. при цементировании 245-мм промежуточной колонны глубиной 1114 м в скв. 801-Барса-Гельмес ПО «Туркменнефть». Геологические условия этого региона характеризуются тем, что наряду с наличием зон АВПД в глубокозалегающих горизонтах нижних и верхних красноцветных отложений верхняя часть разреза в интервале залегания толщ акчагыльского, апшеронского ярусов и четвертичных отложений представлена зонами нормальных и аномальных низких пластовых давлений с низкими значениями градиентов давлений поглощения.

Применение для цементирования скважины в этих условиях термосолестойкой модификации минерализованного тампонажного пеноцементного раствора типа аэротам оказалось эффективным. Пеноцементный раствор готовили в обвязке БМ-700 при встречном соударении струй цементного раствора, воздуха и жидкости затворения с жидким эмульгатором. Процесс цементирования контролировали с помощью СКЦ: плотность невспененного исходного цементного раствора поддерживали в пределах 1800—1850 кг/м³, расход 13—15 л/с, расход жидкости затворения с жидким эмульгатором 0,8—1,0 л/с.

Всего в скважину закачали 20 м³ невспененного раствора, время затворения и закачки составило 30 мин. При закачке раствора в скважину давление в нагнетательной линии не превышало 2—3 МПа, при продавке промывочным раствором плотностью 1250 кг/м³ и объемом 51,8 м³ давление возросло до 8 МПа. Перед

посадкой продавочной пробки на стоп-кольцо на устье скважины вначале вышла высокодисперсная буферная пена плотностью 160—200 кг/м³, а затем порция пеноцементного раствора, плотность которого после затвердевания на воздухе составила 700 кг/м³.

Процесс цементирования прошел успешно с подъемом пеноцементного раствора до устья скважины согласно ГТН. Через 16 ч колонну разгрузили и провели промыслово-геофизические замеры ОЦК и АКЦ, затем колонну оборудовали превентором и опрессовали водой на давление 6 МПа; скважина была герметичной. Интерпретация данных ОЦК, АКЦ и кавернометрии в интервале от 11 до 1090 м показала 100 %-ную стабильность пеноцементного раствора в затрубном пространстве и хорошее качество сцепления пеноцементного камня с колонной и породой.

Полученные хорошие результаты при цементировании промежуточных колонн позволили рекомендовать аэротам для цементирования эксплуатационных колонн в условиях АНПД; впервые была зацементирована 140-мм эксплуатационная колонна глубиной 2837 м, спущенная в скв. 785-Барса-Гельмес. Процесс цементирования прошел успешно, к концу окончания продавки на устье скважины вышла вспененная желатинообразная масса ВУРа и порция пеноцементного раствора плотностью порядка 1000 кг/м³. Через 24 ч провели замеры ОЦК и АКЦ и затем опрессовали колонну на давление 11,5 МПа; скважина была герметичной. В результате перфорации эксплуатационной колонны в интервале 2767—2776 м и замены глинистого раствора технической водой скважина сразу начала «переливать». В течение 5 сут скважину «отработали» и подключили к магистральному коллектору. Скважина сразу дала чистую безводную нефть с возрастающим дебитом (в т/сут): в первом месяце — 23,4, во втором — 24,6, в третьем — 32,2.

Проведенные опытно-промышленные испытания высокотемпературной модификации минерализованного тампонажного пеноцементного раствора аэротам при цементировании различных обсадных колонн глубиной от 1000 до 3000 м в «горячих» скважинах позволяют сделать следующие выводы об эффективности их применения в этих условиях:

приготовление и закачка в скважину тампонажных пеноцементных растворов — технологичны; как и при цементировании низкотемпературных скважин, это не вызывает каких-либо затруднений, так как при этом используются существующая техника и технология цементирования и выпускаемые промышленностью стандартные материалы и химические реагенты;

для газирования раствора можно использовать передвижной компрессор высокого давления УКП-80 или ему подобный, обеспечивающие цементирование с постоянным расходом газовой фазы. При наличии в колонне и скважине глинистого раствора плотностью 1200—1430 кг/м³ и условной вязкостью 30—45 с при цементировании колонн диаметром 345 мм по принятой техно-

логической схеме со степенью аэрации 8—10 максимальные избыточные давления на цементировочной головке составят (в МПа): при глубине колонны до 1200 м $\leq 2-3$, до 1700 м $\leq 3-4$, до 2500 м $\leq 4-5$;

при цементировании эксплуатационной колонны диаметром 140 мм на глубине 2840 м максимальное давление на головке не превышает 5—6 МПа, т. е. для цементирования промежуточных и эксплуатационных колонн диаметром до 140 мм и глубиной до 3000 м следует использовать передвижной компрессор типа УКП-80 или ему подобный с рабочим давлением порядка 8 МПа;

использование камер сжатия (бустеров) или азотных установок с регулируемым расходом газа позволит цементировать скважины с дифференцированным вводом газообразного агента в тех случаях, где градиенты пластового давления и давления поглощения имеют очень низкие значения. При этом появляется возможность получить тампонажный пеноцемент равной низкой плотности по всей глубине скважины.

Анализ расчетов по фактическому и ожидаемому технико-экономическим эффектам от промышленного применения пеноцементных растворов в буровых организациях Миннефтепрома и Мингео СССР показывает, что все эффекты от внедрения рассчитывались без учета таких важных статей, как возможность длительной или круглогодичной эксплуатации скважин в ММП, уменьшение или предотвращение образования гидрата в газовых скважинах и отложения парафинов в холодной зоне нефтяных скважин, отсутствие коррозии металла труб, а также повышение долговечности цементного камня при воздействии агрессивных пластовых вод, возможное увеличение дебита скважины вследствие минимального загрязнения пристволенной зоны продуктивного коллектора, качественного разобщения пресных водоносных горизонтов и др., которые не поддаются в настоящее время экономической оценке из-за отсутствия надежных статистических данных и соответствующих методик. Однако даже имеющиеся расчеты говорят о высокой эффективности минерализованных пеноцементных растворов и перспективности дальнейшей работы в этом направлении.

Промышленное внедрение термосолестойких расширяющихся тампонажных цементов (РТЦ) на оксидной основе для цементирования глубоких скважин в условиях солевой агрессии проходило в основном на площадях Западного Казахстана и Прикаспийской впадины в период 1970—1985 гг.

Для этих целей на кафедре бурения МИНХиГП им. И. М. Губкина по заданиям Мингео СССР совместно с Актюбинским отделением КазНИГРИ были разработаны пять основных рецептов термосолестойких расширяющихся тампонажных цементов (РТЦ) на оксидной основе с улучшенными прочностными, деформационными (упругоэластичными) и закупоривающими свойствами.

В состав этих цементов входят стандартный тампонажный цемент и различные минеральные добавки в виде крупнотоннажных отходов промышленных предприятий Западного Казахстана (хро-

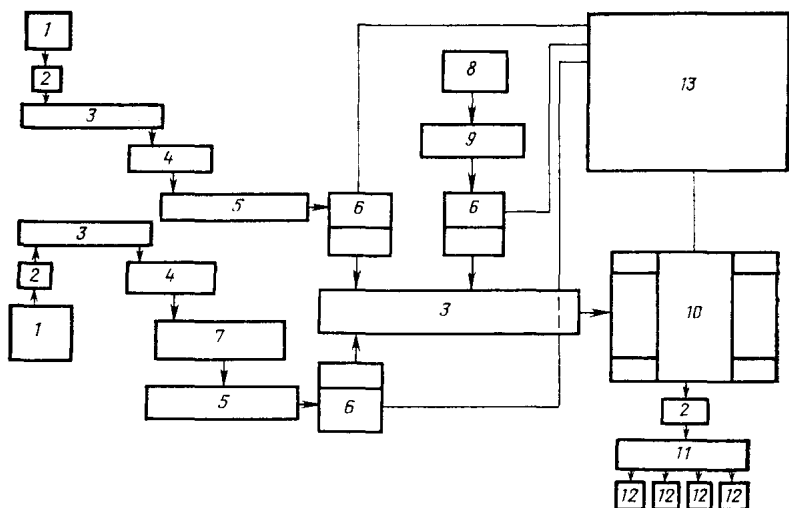


Рис. 4.3. Технологическая блок-схема приготовления трехкомпонентных термосолестойких РТЦ дезинтеграторным способом:

1 — бункер с крупной фракцией (клинкер, шлам, шлак); 2 — узел с пневматической выгрузкой; 3 — ленточный транспортер; 4 — валковая дробилка; 5 — шнековый транспортер; 6 — бункер со встроенным шнек-дозатором; 7 — сушильный барабан; 8 — бункер с мелкой фракцией (зола и т. п.); 9 — консольный кран-загрузчик; 10 — дезинтегратор; 11 — приемный бункер; 12 — контейнеры; 13 — блок управления

матный шлам, золы ТЭЦ, керамзит, отходы производства асбеста, суперфосфата и серной кислоты, металлургические шлаки и т. д.). Цементные смеси изготавливались дезинтеграторным способом по разработанной автором технологии (рис. 4.3) в цехе по приготовлению сухих тампонажных смесей ПО «Актюбнефтегазгеология»; всего за 1970—1985 гг. было выпущено 19391 т термосолестойких РТЦ. Приготовленные на основе таких цементных смесей тампонажные растворы применялись для цементирования скважин в условиях солевой агрессии в районах ведения поисково-разведочного бурения Актюбинской и Уральской НРЭ; всего с применением этих растворов было зацементировано свыше 120 обсадных колонн.

Изготовление и промышленное применение указанных цементов технико-экономически эффективно, так как позволяет повысить качество цементирования глубоких скважин в сложных условиях хемогенно-терригенных отложений Западного Казахстана и снизить опасность затрубных газопроявлений. Подтвержденный экономический эффект от внедрения термосолестойких РТЦ составляет 6525,63 тыс. руб. Выпуск и промышленное применение таких цементов продолжают и в настоящее время.

Впервые промышленное изготовление и внедрение РТЦ на оксидной основе (с окисью кальция), разработанных в МИНХиГП им. И. М. Губкина под руководством В. С. Данюшевского, были

осуществлены в 1968 г. опытным заводом Южгипроцемента. Были выпущены опытные партии РТЦ путем совместного помола клинкера Белгородского завода, «медленногащейся» извести Белгородского комбината стройматериалов, доменного гранулированного шлака Липецкого завода и кварцевого песка Водолажского месторождения.

Изготовление РТЦ с добавкой извести в производственных условиях не сопровождалось технологическими трудностями; напротив, производительность мельницы при этом повысилась на 10 %. Расширение с момента затворения полученных РТЦ составляло 10—20 %. Все остальные свойства этих РТЦ также удовлетворяли требованиям качественного цементирования скважин.

Полученные РТЦ были успешно применены трестом «Союзбургаз» при цементировании восьми скважин на подземных газохранилищах (скв. 121, 131, 151, 153) и на Шебелинском газовом месторождении; в ряде случаев применение РТЦ на основе СаО позволило предотвратить опасность затрубных газопроявлений [16].

Несмотря на эти положительные качества, широкому промышленному применению этих РТЦ препятствовало то, что расширяющая добавка (известь) должна была обжигаться при 900—1150 °С отдельно от клинкера на другом заводе и вводиться в РТЦ при его помоле; кроме того, такой РТЦ следовало упаковывать в полиэтиленовые мешки из-за присущих ему малых сроков хранения без потери расширяющих свойств. Эти недостатки устранены в АРТЦ-алинитовом расширяющемся минерализованном тампонажном цементе; обжиг алинитового клинкера происходит при 950—1150 °С одновременно с обжигом дополнительного количества известняка для получения оксида кальция; минерализация последнего (как и клинкера в целом) хлором удлиняет срок хранения АРТЦ без уменьшения расширения и придает АРТЦ свойство термосолестойкости. Первые опытно-промышленные партии АРТЦ были выпущены в 1983 г. на Ахан-Гаранском цементном заводе в количестве 120 т (с содержанием СаО_{св} до 5 %) и 150 т (СаО_{св} до 10 %). Опытно-промышленные приемочные испытания АРТЦ, проведенные в 1983—1984 гг. при цементировании скважин в хемогенно-терригенных отложениях на месторождениях Туркменской ССР (ПО «Туркменгазпром», Марыйское УРБ), показали его высокую технико-экономическую эффективность.

В 1970—1972 гг. нами совместно с АО КазНИГРИ (Н. Х. Каримов, Э. А. Липсон) были разработаны, изготовлены дезинтеграторным способом и внедрены при цементировании обсадных колонн в хемогенно-терригенных отложениях Западного Казахстана следующие рецептуры термосолестойких РТЦ:

для хлормagneзиальной агрессии на основе цемента и хроматного шлама (80:20); был внедрен при цементировании: 146-мм эксплуатационной колонны в скв. 1-Подгорненская, 219-мм промежуточной колонны, спущенной в скв. 2-Западно-Тепловская для перекрытия солей, 299-мм промежуточной колонны (интервал

1314—1000 м) в скв. 25-Каратюбе, кондуктора в скв. 4-Западно-Тепловая (всего было изготовлено 195 т);

на основе смеси шлак—песок—хроматный шлак (60:40:20); был внедрен при цементировании ряда высокотемпературных скважин на Мангышлаке (всего было изготовлено 60 т);

цементно-керамзитовая смесь (60:40) внедрена при цементировании 146-мм хвостовика (интервал 1652—4498 м) в скв. 1-Доскор и 299-мм промежуточной колонны (интервал 1000 м — устье) в скв. 25 Каратюбе (всего было изготовлено 60 т).

Цементно-песчаная смесь (70:30) внедрена при установке моста в сверхглубокой скв. СГ-1 Биикжал (всего было изготовлено 40 т).

Применение указанных РТЦ позволило надежно герметизировать заколонное пространство (по данным АКЦ, интервал хорошего сцепления РТЦ составляет 80—90 % вместо обычных 5—20 %) и решить ряд проблем, связанных с цементированием скважин в сложных условиях солевых отложений Западного Казахстана, а также предотвратить опасность серьезных осложнений из-за некачественного цементирования. Экономический эффект от применения таких РТЦ, по данным ПЭО «Казнефтегазразведка», достигнут в результате замены части цемента хроматным шламом (отход производства), предотвращения газопроявлений (по увеличению дебита скважины), снижения аварийности при цементировании (на ремонтных работах), исключения смятия колонн (в среднем две колонны в год).

В 1973 г. в Западном Казахстане на площадях Управления «Казнефтегазразведка» было внедрено около 800 т термосолестойких РТЦ, приготовленных дезинтеграторным способом. Экономический эффект от промышленного внедрения РТЦ был достигнут благодаря: замене части тампонажного цемента на промышленные отходы и минеральные добавки, ликвидации заколонных газопроявлений и утечки газа (по 10 скв.), сокращению количества некачественных цементировок и аварий от смятия обсадных колонн в солевых отложениях, упрощению операций цементирования.

В 1973—1983 гг. для Западного Казахстана и Прикаспийской впадины нами совместно с АО КазНИГРИ был разработан ряд рецептур термосолестойких РТЦ (в том числе пониженной плотности, с улучшенными упругопластичными и закупоривающими свойствами) на основе тампонажных цементов и промышленных отходов предприятий; продолжалось изготовление и промышленное применение разработанных и ранее рецептур. Всего за этот период было изготовлено 14 160 т сухих тампонажных смесей, которыми было зацементировано 90 обсадных колонн в сложных условиях высоких температур и хемотренно-терригенных отложений Западного Казахстана и Прикаспия.

Экономический эффект от внедрения термосолестойких РТЦ был достигнут за счет:

применения дешевых компонентов смеси и технологии ее приготовления;

снижения стоимости цементировочных работ (экономия цемента);

снижения стоимости цементировочных работ (экономия агрегат-операций на цементные колонны, на затворение раствора, на пробеге ЦА и СМН-20);

снижения затрат на ликвидацию аварий из-за некачественного цементирования (в том числе предотвращения газопроявлений на 62 скважинах);

сокращения длины колонн;

снижения капитальных вложений.

По результатам промышленного внедрения следует считать применение минерализованных тампонажных растворов, позволяющих значительно повысить качество цементирования скважин в сложных условиях многолетнемерзлых пород и солевых отложений, технико-экономически эффективным.

Применение этих растворов базируется на существующей технике и технологии цементирования скважин при использовании недефицитных и дешевых химических реагентов и промышленных отходов и может осуществляться в широких масштабах практически в любом регионе страны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного обобщения в области физикохимии и технологии тампонажных растворов решена крупная научно-техническая проблема, имеющая важное народнохозяйственное значение: разработаны эффективные и экономичные составы минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин в сложных условиях и технология их промышленного приготовления и применения, позволяющие повысить качество цементирования скважин в сложных условиях и способствующие ускорению разведки и освоения залежей нефти и газа в северных районах страны и в подсолевых отложениях Прикаспийского региона.

Основные технологические проблемы, возникающие при креплении скважин и разобщении пластов в сложных условиях многолетнемерзлых пород и хемогенно-терригенных отложений, характеризуются единством важнейших признаков, поэтому для их решения в том и в другом случае могут быть использованы аналогичные средства и методы. Наиболее простым и эффективным способом обеспечения качественного цементирования скважин и разобщения пластов в этих условиях является применение минерализованных тампонажных растворов.

Состав, структура и свойства кристаллов, образующих камень тампонажных цемента в минерализованных средах, зависят от состава жидкой фазы; минерализация среды затворения позволяет благодаря обусловленному ею «транспортному» характеру процессов кристаллообразования осуществлять направленный синтез гидратных фаз цементного камня.

Установленный закономерный характер срастания кристаллов гидратных фаз цементного камня при формировании его прочностной кристаллизационной структуры предопределяет возможность направленного кристаллохимического регулирования этих процессов с целью их интенсификации и получения цементного камня с заданными свойствами путем минерализации среды затворения и модифицирования состава твердой фазы применительно к конкретным условиям твердения.

Минерализация твердеющей системы поташом и едким кали в соотношении 1:1 вызывает эффект синергизма и приводит к значительному улучшению ряда специфических свойств тампонажного раствора и камня на его основе; щелочная минерализация среды затворения — наиболее простой и эффективный способ промышленного получения на основе стандартных цементов незамерзающих и быстротвердеющих тампонажных растворов типа КЩР для цементирования скважин при низких положительных и отрицательных температурах.

Решена задача проектирования рациональных составов и промышленного получения нормально твердеющего в условиях низких положительных и отрицательных структур минерализованного тампонажного супероблегченного (пеноцементного) раствора типа аэротам для цементирования скважин в многолетнемерзлых породах; дальнейшее обобщение полученных результатов в свете кристаллохимии позволило решить задачу промышленного получения высокотемпературных модификаций минерализованного пеноцементного раствора для цементирования глубоких скважин в условиях солевой агрессии.

Для условий цементирования скважин в хемогенно-терригенных отложениях наиболее эффективны минерализованные термосолестойкие тампонажные растворы на оксидной основе (нормальной плотности и облегченные) со значительным расширением, а также супероблегченные пеноцементные тампонажные растворы типа аэротам; разработаны основные принципы проектирования рациональных составов таких цементов для различных условий применения и промышленная технология их изготовления.

Основные технологические свойства минерализованных тампонажных растворов могут быть значительно улучшены в результате оптимизации гранулометрического состава твердой фазы в процессе промышленного изготовления тампонажных смесей дезинтеграторным способом и применения метода дисперсного армирования твердеющей системы. Промышленное применение таких растворов базируется на существующей технике и технологии цементирования скважин и может осуществляться в любом регионе страны со сложными геолого-техническими условиями цементирования, обусловленными наличием в разрезе скважины многолетнемерзлых пород или хемогенно-терригенных отложений.

Эффективность разработанных минерализованных тампонажных растворов для цементирования скважин при низких положительных и отрицательных температурах подтверждена результатами их промышленного применения.

Промышленное применение разработанных и приготовленных дезинтеграторным способом термосолестойких расширяющихся тампонажных цементов на оксидной основе для цементирования глубоких скважин в условиях солевой агрессии на площадях Западного Казахстана и термосолестойких пеноцементов в Туркмении также дало большой экономический эффект; внедрение этих растворов продолжается.

Минерализованные тампонажные растворы с легкорегулируемыми технологическими свойствами, а также благодаря простоте и экономичности приготовления и применения позволяют значительно улучшить качество цементирования скважин в сложных условиях по сравнению с обычными и некоторыми специальными цементными растворами, уступая в отдельных случаях лишь тампонажным растворам на углеводородной и полимерной основе. В растворах такого типа в качестве жидкости затворения могут быть использованы отработанные высокоминерализованные и дру-

гие специальные буровые растворы, применяемые при бурении скважин в сложных условиях, что позволяет подойти к решению проблем их утилизации, создания безотходной технологии сооружения скважин и сохранения окружающей среды. Эти растворы могут найти применение также в области строительства при сооружении различных объектов (здания, шахты, дороги, аэродромы, портовые сооружения и т. п.) в зоне распространения многолетнемерзлых пород и солевых отложений.

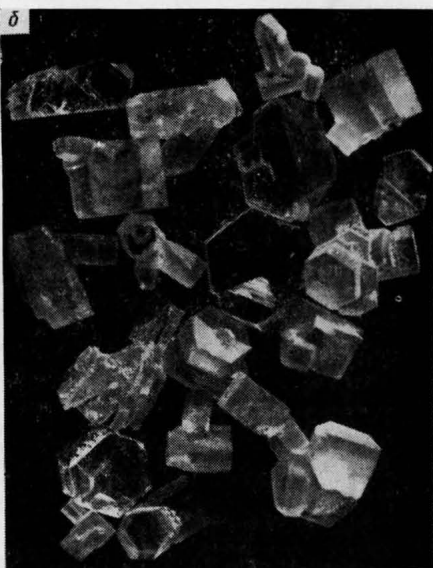
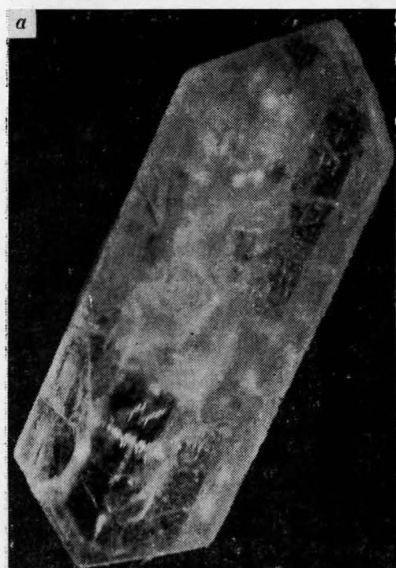


Рис. 2.2. Монокристаллы минералов, образующие камень тампонажных цементов:
 а — Са-хондродит $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$; б — портландит CH ;
 в — C_3AH_6 , $\times 100$

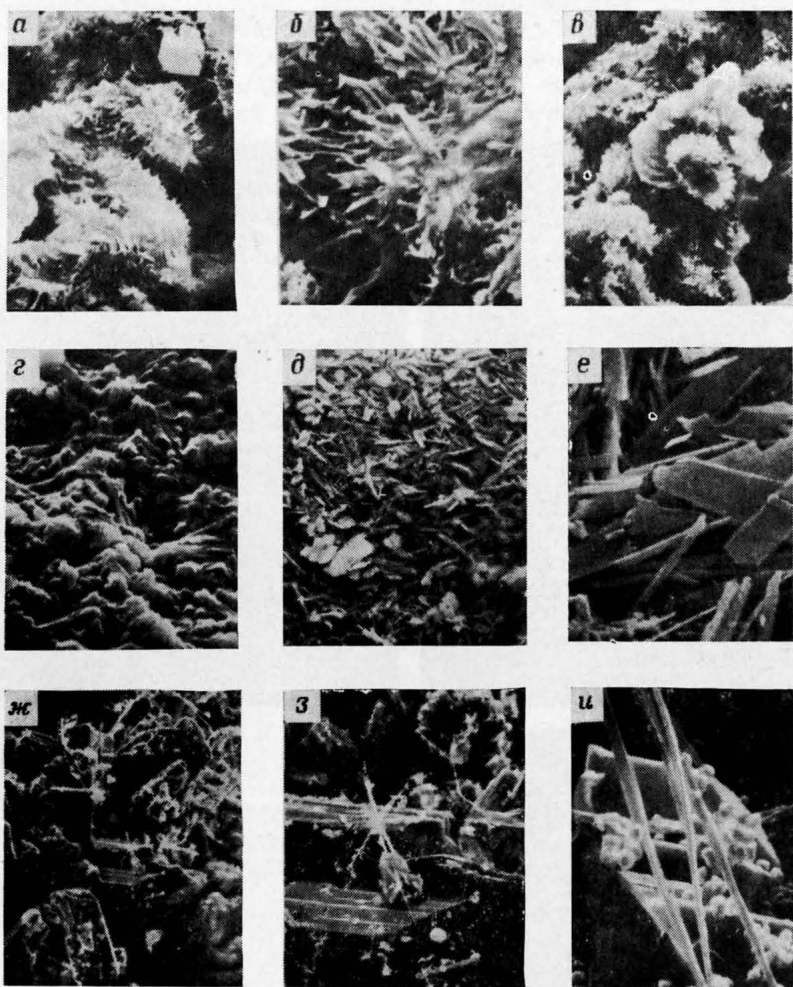


Рис. 2.4. Характерные типы микроструктур камня тампонажных цементов:

a — ТЦ, В/Ц=0,4, твердение 7 сут при 75 °С, тоберморит, $\bar{R}_{п\max}=300 \text{ \AA}$, $\times 6300$, *б* — ТЦ, В/Ц=0,9, твердение 28 сут при 75 °С, C_2SH_2 , $R_{п\max}=300$ и 3200 \AA , $\times 20\,000$; *в* — ТЦ, В/Ц=0,9, твердение при 75 °С, тоберморит, $R_{п\max}=300$ и 1400 \AA , $\times 3000$; *г* — $\text{C}_3\text{S}+\text{SiO}_2$ (C/S=0,5), В/Ц=0,5, твердение 90 сут при 160 °С, тоберморит, $\bar{R}_{п\max}=80 \text{ \AA}$, $\times 20\,000$; *д* — 75 % ТЦ+25 % бентонита, В/Ц=1,1, твердение 3 сут при 300 °С, ксонотлит, $\bar{R}_{п\max}=1600 \text{ \AA}$, $\times 6000$; *е* — $\beta\text{-C}_2\text{S}+\text{SiO}_2$ (C/S=0,5), В/Ц=0,5, твердение 28 сут при 200 °С, ксонотлит, $R_{п\max}=600 \text{ \AA}$, $\times 10\,000$; *ж*, *з*, *и* — $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (C/S=2), В/Ц=0,5; твердение 28 сут при 300 °С, деллаит (фаза Y), Са-хондрит, гиллебрандит, $\bar{R}_{п\max}=50\,000 \text{ \AA}$, $\times 1000$; метод РЭМ

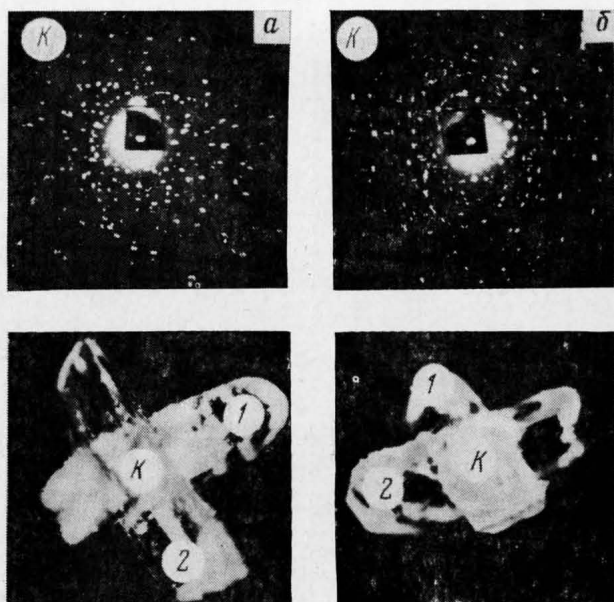


Рис. 2.5. Характер срастания кристаллов ГСК состава C_6S_3H (а) и C_5S_2H (б) и лауэграммы зоны срастания К (1, 2 — кристаллы, образующие сросток)



Рис. 3.3. Микроструктура камня КЩР-5 (а, б) и обычного тампонажного цемента, затворенного водой (в). Твердение 28 сут при $-5^{\circ}C$, метод РЭМ, $\times 4500$

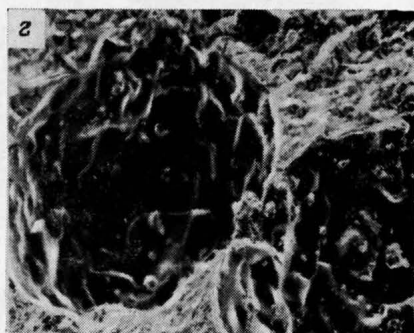
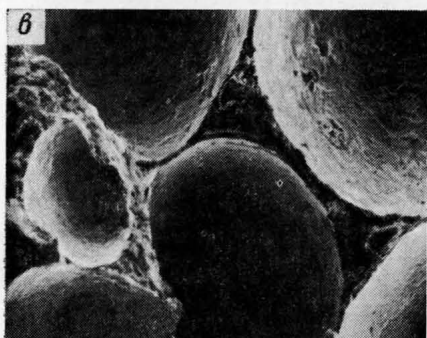
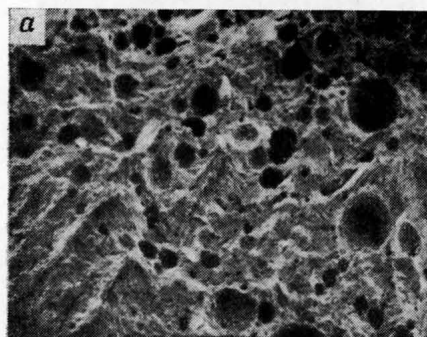


Рис. 3.5. Характерная микроструктура камня тампонажных пеноцементов типа азэротам:

a — общий вид свежего скола, $\times 500$; *б* — типичная пора, $\times 3000$; *в* — несообщающиеся сферические поры, $\times 3000$; *г* — зарастание (кольматация) пор, $\times 4000$; *д* — слоистая структура оболочки пор, $\times 5000$; *е* — пленка полимера на внутренней поверхности поры, $\times 20\,000$; метод РЭМ (азэротам с устья скв. 785 Барса-Гельмес, 140-мм эксплуатационная колонна, глубина 2837 м)



Рис. 3.6. Микроструктура камня тампонажного цемента алюминатно-магнезиального твердения, стойкого в среде насыщенного раствора MgCl_2 . Моноструктура на основе Са-Mg-гидрогранатов, метод РЭМ, $\times 10\,000$, ВГЦ+МШ, твердение 600 сут при $200\text{ }^\circ\text{C}$

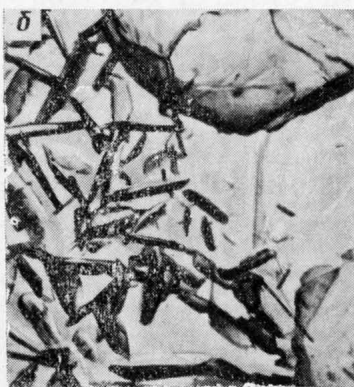
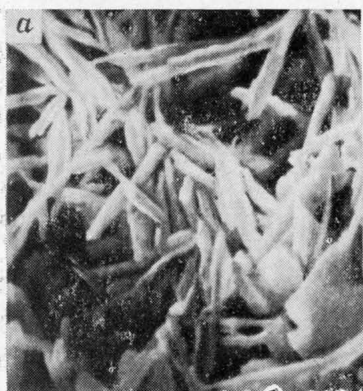


Рис. 3.7. Кристаллы и сростки портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в камне РТЦ: а — интенсивное образование СН (6 ч с момента затворения), б — зарастание пор в массе камня (24 ч с момента затворения); в — конец кристаллизации СН в камне; г — то же в монокристалле; увеличение: а, б, г — 10 000, в — 20 000

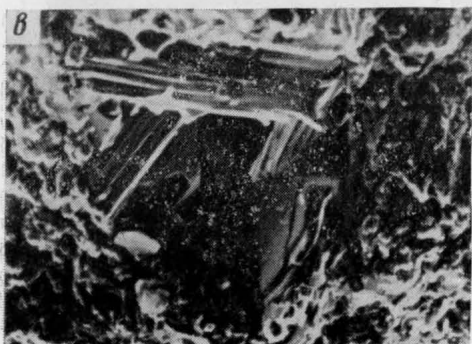
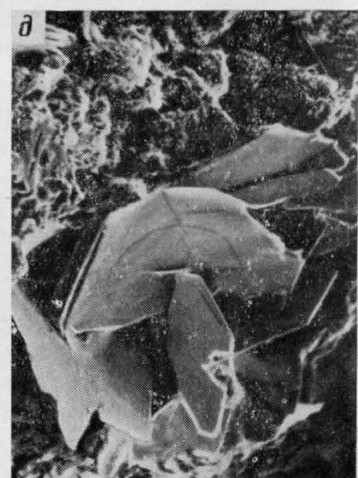
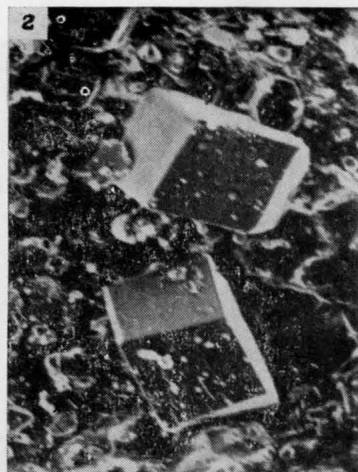
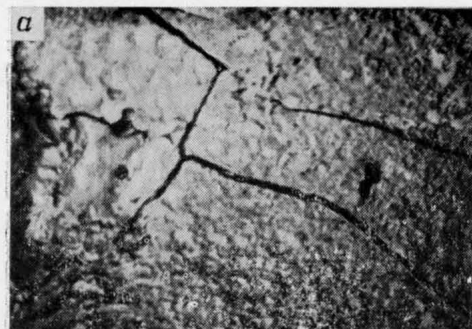


Рис. 3.8. Микроструктура камня алинитового расширяющегося термосолеостойкого тампонажного цемента:

а — клинкер с 15 % CaO , обжиг при 1480°C , твердение 90 сут при 75°C , $\times 1000$; «раздвижка» структуры камня на основе НТС-клинкера (обжиг при 1100°C) пластинчатыми (*б*), «слоистыми» (*в*) и призматическими (*з*) кристаллами портландита и комплексных солей типа ГХАК (*д*); твердение 2 сут при 75°C , $\times 3000$; метод РЭМ

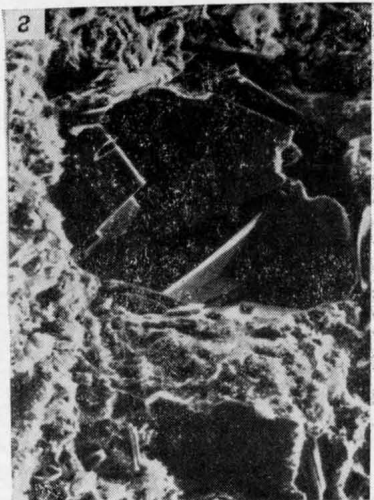
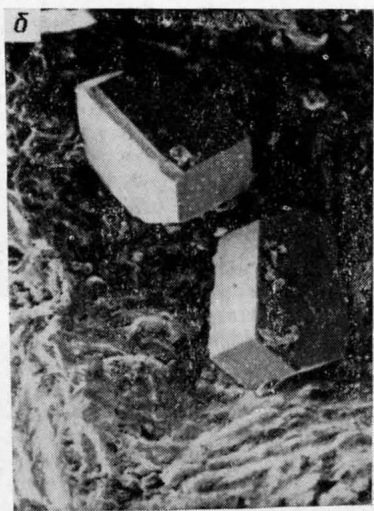
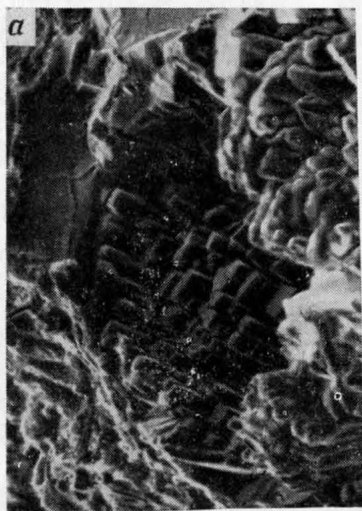


Рис. 3.9. Микроструктура камня расширяющегося термостойкого магнезиального тампонажного НТС-цемента, долговечного в среде $MgCl_2$:

a — кристаллизация MgO из $MgCO_3$ (обжиг при $1100\text{ }^{\circ}C$); «раздвижка» структуры камня призматическими кристаллами брусита (*б*), ГОХ (*в*) и ГМА (*з*) Ca-Mg; твердение 2 сут при $90\text{ }^{\circ}C$, $\times 1000$; метод РЭМ

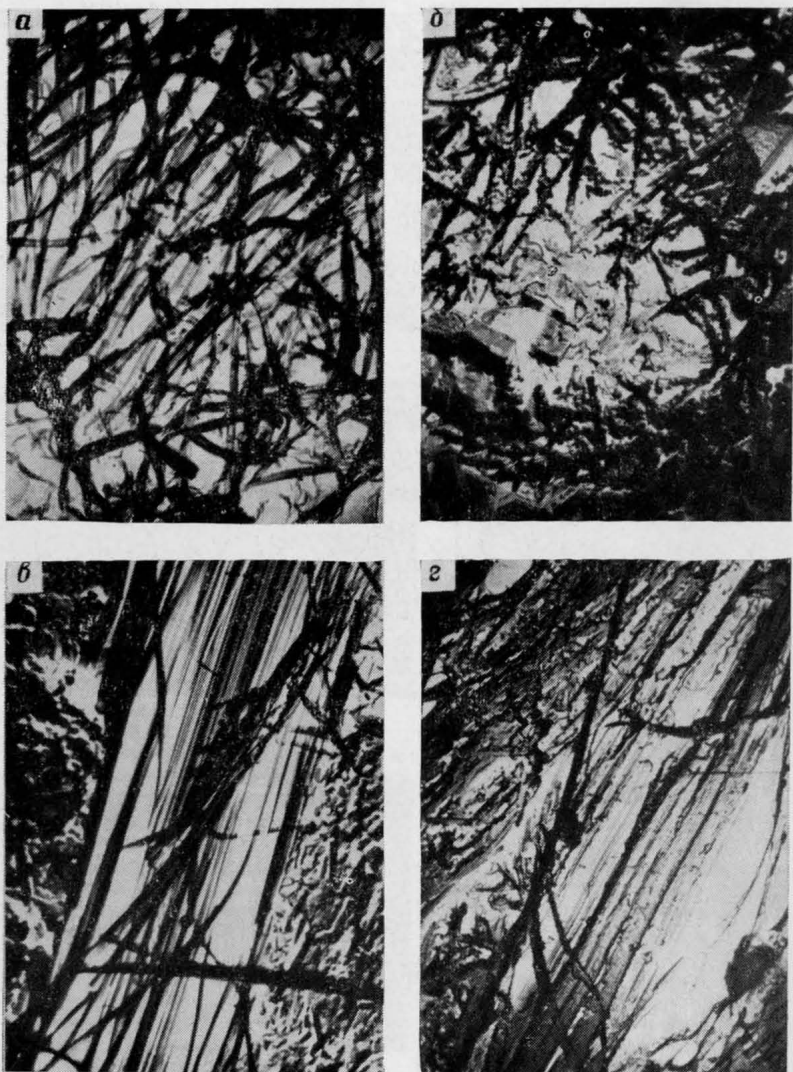


Рис. 3.11. Микроструктура камня тампонажного цемента, «механически» армированного 10 % волокон асбеста:

а, в — с промотором адгезии, $\times 1000$ и $10\,000$; *б, г* — без промотора адгезии, $\times 1000$ и $10\,000$; твердение 28 сут при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$; метод РЭМ

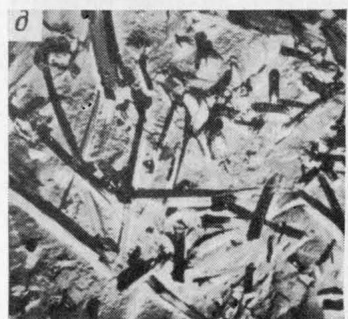
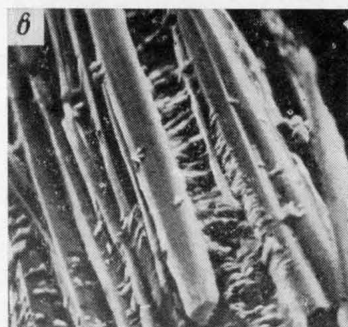
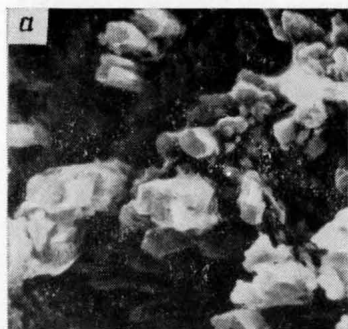


Рис. 3.12. Микроструктура камня тампонажного цемента:

а — «самоармированного» призматическими кристаллами портландита, $\times 1000$; *б* — гидросиликатов магния (видны эпитаксиальные слои брусита между волокнами ГСМ, $\times 10\,000$); *в* — гидросиликатов кальция с $C/S \approx 2$, $\times 8000$; *г* — гидросиликатов кальция с $C/S \approx 1$, $\times 20\,000$; *д* — характер разрушения по волокнам; *е* — то же, по матрице, $\times 10\,000$; метод РЭМ

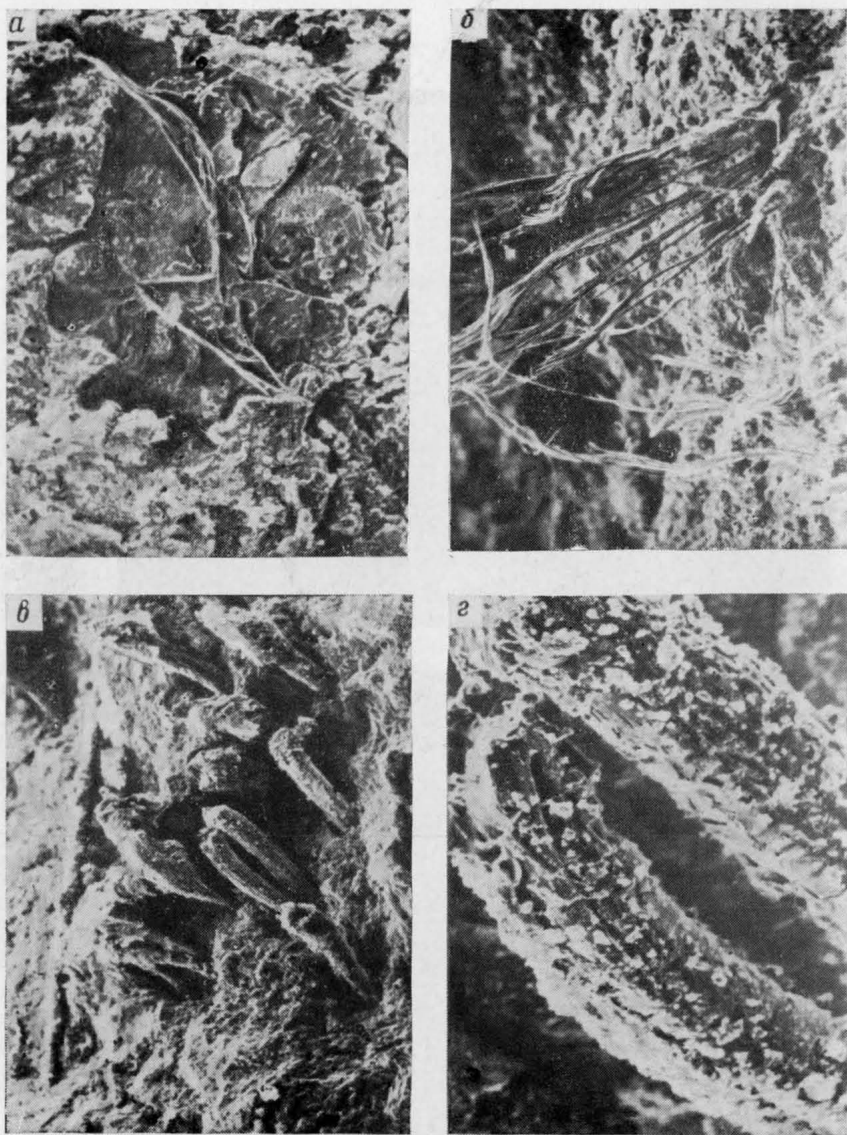


Рис. 3.14. Микроструктура камня дисперсно-армированных тампонажных цементов:

а — ТЦ+40 % сипласта, 5 % NaCl, твердение 2 сут при 60 °С; *б* — ТЦ+4 % сивола, твердение 2 сут при 90 °С; *в* — ТЦ+0,5 % ПП, твердение 180 сут при 22 °С, $\times 1000$; *г* — $\times 5000$; метод РЭМ

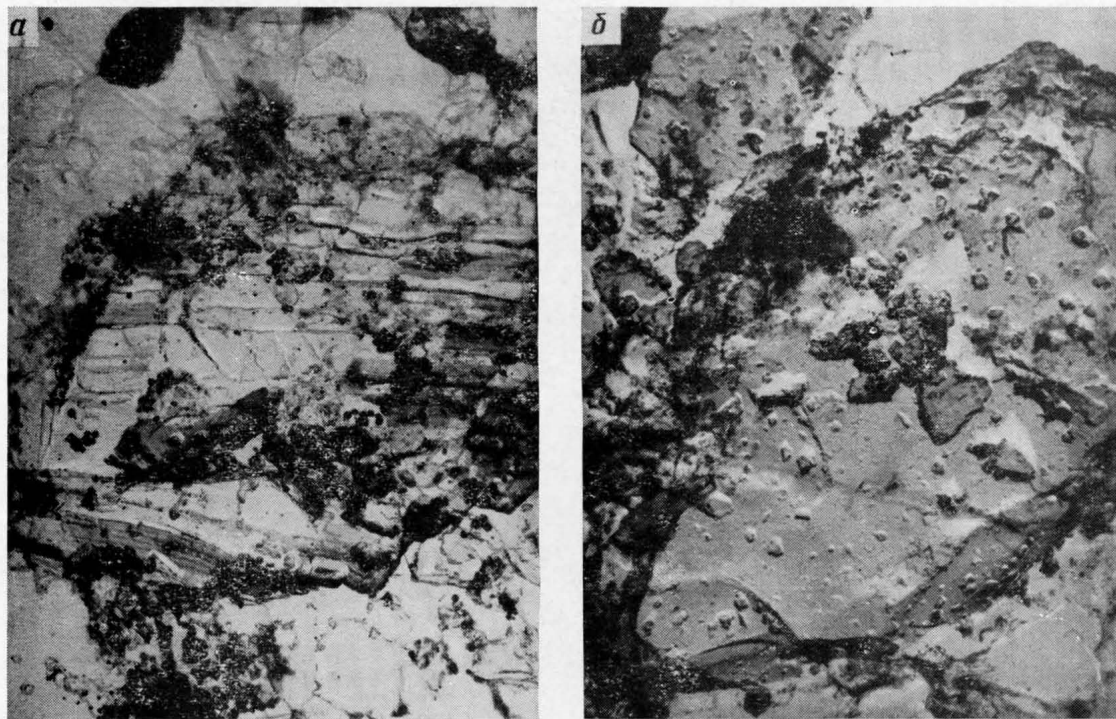


Рис. 3.15. Микроморфология поверхности частиц тампонажных цемента, полученных помолотом:
a — в дезинтеграторе, *b* — в шаровой мельнице, $\times 10\,000$, метод ПЭМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 578435 [СССР]. Тампонажный раствор. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, В. Н. Никитин, В. С. Данюшевский и др. — Заяв. 25.07.75 (2167441/22-03). Оpubл. в Б. И. 1977, № 40.
2. А. с. 726306 [СССР]. Тампонажный раствор. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, В. В. Бондаренко, В. В. Симонов и др. — Заяв. 21.06.77 (2501377/22-03). Оpubл. в Б. И. 1980, № 13.
3. А. с. 637355 [СССР]. Тампонажная композиция и способ ее получения. Авт. изобрет. В. С. Данюшевский, Н. Х. Каримов, В. С. Бакшутлов и др. — Заяв. 11.03.77 (2461397/29-33). Оpubл. в Б. И. 1978, № 46.
4. А. с. 739217 [СССР]. Облегченный тампонажный раствор. Авт. изобрет. В. С. Данюшевский, Н. Х. Каримов, В. С. Бакшутлов и др. — Заяв. 13.04.78 (2605422/22-03). Оpubл. в Б. И. 1980, № 21.
5. А. с. 927973 [СССР]. Супероблегченный пеноцементный тампонажный раствор. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, В. В. Бондаренко, О. К. Ангелопуло и др. — Заяв. 01.07.80 (2978333/22-03). Оpubл. в Б. И., 1982, № 18.
6. А. с. 1011856 [СССР]. Тампонажный раствор для цементирования глубоких нефтяных и газовых скважин. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, М. Б. Хыдыров, В. С. Данюшевский и др. — Заяв. 27.05.81 (3294359/22-03). Оpubл. в Б. И. 1983, № 14.
7. А. с. 1055853 [СССР]. Дисперсно-армированный тампонажный раствор для цементирования нефтяных и газовых скважин. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, Е. С. Тангалычев, О. К. Ангелопуло и др. Заяв. 05.07.82 (3462034/22-03). Оpubл. в Б. И. 1983, № 43.
8. А. с. 1081338 [СССР]. Расширяющийся тампонажный раствор. Авт. изобрет. В. С. Бакшутлов, М. Б. Хыдыров, О. К. Ангелопуло и др. — Заяв. 29.06.82 г. (3460123/22-03). Оpubл. в Б. И. 184, № 11.
9. Бабушкина Е. В., Жаров Е. Ф. Термодинамическое обоснование коррозионной стойкости составов тампонажных цементов в агрессивных средах. — Труды IV Всесоюзного совещания по гидратации и твердению вяжущих, 1981, с. 77—79.
10. Бакшутлов В. С. О возможности кристаллохимической интенсификации процессов твердения тампонажных растворов. — Нефтяное хозяйство, 1977, № 11, с. 16—19.
11. Бакшутлов В. С. Кристаллохимический аспект процессов твердения тампонажных растворов. — Труды Всесоюзной конференции по физикохимии, технологии получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов, 1977, с. 122—123.
12. Бакшутлов В. С. Особенности твердения тампонажных цементов в концентрированных водных растворах электролитов. — В кн.: Технология бурения нефтяных и газовых скважин. — Труды МИНХиГП им. И. М. Губкина, вып. 152, 1980, с. 106—110.
13. Бакшутлов В. С. Кристаллохимия силикатных минералов тампонажных цементов. — В кн.: Исследования тампонажных материалов. — Труды МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1982, с. 53—63.
14. Бакшутлов В. С., Бондаренко В. В., Толстых И. Ф. Разработка и исследование тампонажных пеноцементов для различных условий применения. — Нефтяное хозяйство, 1981, № 6, с. 22—27.
15. Бикбау М. Я. О кристаллохимических критериях управления активностью цемента. — Изв. вузов, «Неорганические материалы», 1980, т. XVI, вып. 7, с. 1281—1285.
16. Бондаренко В. В., Бакшутлов В. С., Ангелопуло О. К. Высокостабилизированные минерализованные пеноцементные растворы. — Нефтяник, 1984, № 11, с. 9—11.

17. Булатов А. И., Новохатский Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин. М., Недра, 1975.
18. Бутт Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов. М., Стройиздат, 1976.
19. Верински Б. Влияние гранулометрического состава цемента на его свойства. — Труды VI Международного конгресса по химии цемента, т. 2, кн. 1, 1976, с. 176—179.
20. Выродов Н. П. О некоторых основных аспектах теории гидратации и гидратационного твердения вяжущих веществ. — Труды VI Международного конгресса по химии цемента, т. 2, кн. 1, 1976, с. 63—73.
21. Даношевский В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. М., Недра, 1978.
22. Дезинтеграторная технология получения дисперсно-армированных тампонажных композиций/В. С. Бакшуттов, Е. С. Тангалычев, В. С. Даношевский, О. К. Ангелопуло. — В кн.: УДА-технология. Таллин, СКТБ «Дезинтегратор», 1982, с. 33—34.
23. Детков В. П., Сабирзянов А. К. Применение азрированных тампонажных суспензий для цементирования скважин. — Нефтяное хозяйство, 1976, № 5, с. 16—20.
24. Дисперсно-армированные тампонажные материалы/Е. С. Тангалычев, В. С. Бакшуттов, О. К. Ангелопуло, П. Ф. Паринов. М., ВНИИОЭНГ, сер. «Бурение», вып. 19 (81), 1984.
25. Кондраченко Е. В. Тампонажные растворы для сильноагрессивных магnezияльных сред. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Харьков, ХПИ, 1983.
26. Корчагин В. В., Тагиров К. М. Определение плотности и гидростатического давления пены в скважине. — Газовая промышленность, 1979, № 10, с. 25—26.
27. Крылов В. И. Изоляция поглощающих пластов в глубоких скважинах. М., Недра, 1980.
28. Кузнецова Т. В., Кравченко И. В. Теоретические основы получения специальных цементов. — Цемент, 1982, № 9, с. 17—19.
29. Миронов С. А. Теория и методы зимнего бетонирования. М., Стройиздат, 1975.
30. Мухин Л. К. Повышение прочности цементного камня при креплении хемогенных отложений. — Бурение, 1976, № 5, с. 21—23.
31. Новохатский Д. Ф., Паринов П. Ф. Дисперсно-армированные тампонажные материалы. — Нефтяное хозяйство, 1982, № 3, с. 25—27.
32. Нудельман Б. И. Клинкeroобразование в растворе хлористого кальция. — Труды VI Международного конгресса по химии цемента 1976, т. 1, с. 217—222.
33. Открытие № 210 [СССР]. Явление образования высокоосновного структурного мотива в силикатах кальция. Авт. откр. Б. И. Нудельман, М. Я. Бикбау, В. В. Илюхин и др. Официальный бюл. Госкомизобретений, 1979, № 22, с. 1—3.
34. Полак А. Ф. Кинетика структурообразования цементного камня. Труды VI Международного конгресса по химии цемента, 1976, т. 2, с. 64—68.
35. Применение тампонажных пеноцементов для повышения надежности строительства скважин в сложных условиях/В. С. Бакшуттов, В. В. Бондаренко, О. К. Ангелопуло и др. — Нефтяное хозяйство, 1984, № 2, с. 26—29.
36. Ребиндер П. А., Сегалова Е. Е. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ. — Труды VI Международного конгресса по химии цемента, т. 2, 1976, с. 58—64.
37. Соловьев Е. М. Заканчивание скважин. М., Недра, 1979.
38. Сычев М. М. Некоторые вопросы химии межзерновой конденсации при твердении цементов. — Цемент, 1982, № 9, с. 10—13.
39. Тэйлор Х. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента. — Труды VI Международного конгресса по химии цемента, т. 2, кн. 1, 1976, с. 192—207.
40. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М., Химия, 1975.

41. *Aspect cristallochimique du durcissement des ciments pour forages petroliers*/ W. S. Bakshutov, V. V. Ilioukhin, M. K. Nikolaeva). — VII Congress International de la Chimie des Ciments, vol. III. Paris, 1980, p. 202—213.

42. *Beitrag zur Kristallchemie der Hydratationsprozesse mineralischer Bindmittel*/W. S. Bakschutov, G. M. Matveev, M. K. Nikolaeva). — Silicatechnik, № 32, Heft 6, 1981, s. 167—169.

43. *Bakshutov W. S.* Possible applications of foam cements in protecting the Environment in connection with well drilling. — IV International Conference on Permafrost. Proceedings Abstracts and Programm. USA, Fairbanks University of Alaska, 1983, p. 283.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Технологические проблемы крепления скважин и разобщения пластов в сложных условиях	7
Многолетнемерзлые породы	7
Хемогенно-терригенные отложения	10
2. Разработка и исследование способов кристаллохимического регулирования процессов твердения тампонажных растворов	20
Кристаллизация гидратных новообразований в минерализованных средах	21
Механизм процессов формирования кристаллической структуры цементного камня	38
Регулирование процессов твердения тампонажных растворов	50
3. Проектирование рецептур минерализованных тампонажных растворов	63
Цементирование скважин в многолетнемерзлых породах	63
Цементирование глубоких скважин в условиях солевой агрессии	121
4. Техничко-экономическая эффективность внедрения разработанных тампонажных растворов при цементировании скважин в многолетнемерзлых породах и условиях солевой агрессии	241
Заключение	254
Список литературы	259

Вячеслав Степанович Бакшут

МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СКВАЖИН В СЛОЖНЫХ УСЛОВИЯХ

Редактор издательства *Т. А. Чопогова*
Переплет художника *К. В. Голиков*
Художественный редактор *В. В. Шутько*
Технический редактор *Л. Н. Шиманова*
Корректор *К. Н. Савенкова*
ИБ № 6704

Сдано в набор 13.11.85. Подписано в печать 18.02.86. Т-06378. Формат 60×90 1/16.
Бумага типографская № 1 и мелованная. Гарнитура Литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 17,0. Усл. кр.-отт. 17,0. Уч.-изд. л. 19,6. Тираж 2850 экз. Заказ 604/906—5.
Цена 1 р. 40 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва,
Третьяковский проезд, 1:19

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ